

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT
A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS
AND COMPONENTS

CHOVÁNÍ ETTRINGITU V RŮZNÝCH VLHKOSTNÍCH PROSTŘEDÍCH PŘI ZVÝŠENÉ TEPLOTĚ

BEHAVIOUR OF ETTRINGITE IN DIFFERENT HUMIDITY CONDITIONS
AT INCREASED TEMPERATURE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LENKA HUČÍNOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2016



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Lenka Hučínová
Název	Chování ettringitu v různých vlhkostních prostředích při zvýšené teplotě
Vedoucí bakalářské práce	prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2015
Datum odevzdání Bakalářské práce	27. 5. 2016

V Brně dne 30. 11. 2015

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc. MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

Online databáze Science Direct, Web of Science, Scopus, Elsevier.

DUDA, W. H. Cement-data-book. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9.

LACH, V., DÁNKOVÁ, M., Mikrostruktura stavebních látek, 2. vydání, VUT Brno, ISBN 80-214-0309-8.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2nd edition, published, London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.

WESSELSKY, A., JENSEN, O. M. Synthesis of pure Portland cement phases. Cement and Concrete Research: An International Journal [online]. Hong Kong: Elsevier, 2009, roč. 39, č. 11.

BARNETT, S. J., MACPHEEA, D. E., CRAMMONDB, N. J. Extent of immiscibility in the ettringite–thaumasite system. Cement and Concrete Composites, Kidlington: Elsevier, 2003, roč. 25, č. 8.

Zásady pro vypracování (zadání, cíle práce, požadované výstupy)

Stabilita ettringitu jako vysokovodnatého minerálu je velmi závislá na teplotě prostředí. Při běžných laboratorních podmínkách totiž nastávají počátky rozkladu této fáze již při teplotě 80 °C a teoretická teplota úplného rozkladu ettringitu činí 180 °C. Při jiných vlhkostních podmínkách než laboratorních může nastat rozklad ettringitu při výrazně odlišných teplotách než je výše uvedeno. Proto bude náplní bakalářské práce syntéza ettringitu a sledování jeho chování za zvýšené teploty s předem zvolených vlhkostí.

Práce bude provedena v souladu s následujícími pokyny:

- řešerše teoretických podkladů dosavadního vývoje, a to na základě dostupné tuzemské a zahraniční literatury,
- řešerše výsledků vývoje na ústavu THD,
- syntetická příprava yeelimitu,
- sledování hydratačního procesu za teploty blízké bodu varu vody a zvolených vlhkostí,
- hydratační proces bude sledován pomocí XRD, DTA a REM analýzy,
- z dosažených výsledků navrhnout řád probíhající kinetické reakce.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně příloh.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....
prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Práce je zaměřena na chování ettringitu jako vysokovodnatého materiálu závislého na podmínkách vnějšího prostředí. Soustředuje se na vývin ettringitu při zvýšené teplotě a různých vlhkostech. V závislosti na těchto faktorech je sledována stabilita ettringitu a možná přeměna na jiné minerály.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ettringit, portlandský cement, slínek, AFt fáze, yeelimite, thaumasit

ABSTRACT

This thesis focuses on the behaviour of ettringite as a highly watery material under varying external environment conditions. It deals with the development of ettringite at increased temperature and in different humidity conditions. Depending on these factors, both the stability of ettringite and its possible conversion to different minerals are monitored.

KEY WORDS

Ettringite, Portland cement, Clinker, AFt phases, Yeelimite, Thaumasite

Bibliografická citace VŠKP

Lenka Hučínová. *Chování ettringitu v různých vlhkostních prostředích při zvýšené teplotě*. Brno, 2016. 76 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc..

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne

.....
podpis autora

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala zejména paní prof. Ing. Marcelle Fridrichové, CSc. za odborné a pedagogické vedení, dále Ing. Janě Mokré a všem zaměstnancům ÚTHD FAST VUT Brno, kteří mi v průběhu bakalářské práce pomáhali.

Obsah

Obsah	8
Úvod	10
I. Teoretická část	11
1 Cement.....	11
1.1 Historie	11
1.2 Suroviny	11
1.2.1 Vápenaté složky.....	12
1.2.2 Jílovité složky	13
1.2.3 Doplnující a korekční složky	13
1.3 Výpočet surovinové směsi.....	14
1.4 Fázové složení slínku	16
1.4.1 Alit C_3S ($3CaO.SiO_2$)	17
1.4.2 Belit C_2S ($2CaO.SiO_2$).....	18
1.4.3 Trikalciualuminát C_3A ($3CaO.Al_2O_3$)	19
1.4.4 Brownmillerit C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$)	20
1.4.5 Ostatní složky slínku.....	20
2 Technologie výroby cementového slínku	22
2.1 Suchý výrobní způsob	23
2.2 Těžba cementářské suroviny	24
2.3 Drcení suroviny	25
2.4 Předhomogenizace surovinové směsi.....	26
2.5 Mletí surovinové směsi.....	26
2.6 Výpal cementového slínku	27
2.7 Drcení a mletí slínku	28
2.8 Skladování a expedice cementu.....	29
3 Rozdělení cementů.....	29
4 Směsné portlandské cementy.....	30
5 Příměsi portlandského cementu	32
5.1.1 Granulovaná vysokopecní struska (S)	32
5.1.2 Vápenec (L,LL)	33
5.1.3 Křemičitý úlet (D).....	33
5.1.4 Přírodní pucolány (P,Q).....	34
5.1.5 Kalcinovaná břidlice (T).....	35
5.1.6 Popílek	35
6 AFt fáze ($Al_2O_3-Fe_2O_3$ -tri).....	40
6.1 Thaumazit	41
6.2 Ettringit.....	41
6.2.1 Chemické a fyzikální vlastnosti ettringitu	41
6.2.2 Vznik ettringitu.....	42
6.2.3 Syntéza ettringitu z yeelimitu	43
6.2.4 Stabilita Ettringitu.....	44

II. Experimentální část.....	49
1 Metodika práce	49
2 Postup práce	49
3 Suroviny a přístroje použité při experimentu	50
3.1 Použité suroviny	50
3.2 Použité přístroje.....	50
4 Vyhodnocení výsledků	51
4.1 RTG-difrakční analýza	51
4.2 Termická analýza.....	54
5 Diskuze výsledků.....	68
Závěr.....	69
Seznam použité literatury	70
Seznam tabulek.....	74
Seznam obrázků	75

Úvod

Portlandský cement je nedílnou součástí betonů a cementových malt. Během posledních desítek let cementářský průmysl prošel mnoha změnami s postupným zlepšováním kvality, modernizací technologie výroby a využitím aditivních látek ovlivňujících vlastnosti cementu.

S dnešní moderní dobou je spjata důležitá otázka ochrany životního prostředí, s čímž může souviset také hojně využití cementu ve stavebnictví a emise skleníkových plynů, zejména pak oxidu uhličitého vznikajícího výpalem portlandského slínku. Snaha o snížení negativních dopadů na životní prostředí nabízí řešení v podobě využití příměsí. Tyto látky s podobným chemickým složením jako má slínek jsou schopny ho v částečném množství nahradit nebo i zlepšit vlastnosti konečného výrobku. Určitý potenciál v sobě skrývají právě průmyslové odpady jako struska nebo elektrárenské popílků. Aktuálním tématem v této oblasti jsou zejména popílků fluidní získané odsířováním za použití vápence ve fluidních kotlích. V porovnání s často využívaným elektrárenským popílkem je využití těchto popílků ve stavebnictví stále omezené kvůli přítomnosti měkce páleného vápna a vysokému obsahu SO_3 , které se projevuje vznikem ettringitu v rámci síranové koroze.

V návaznosti na předchozí práce je stále naším cílem studium podmínek syntetické přípravy AFt fází, především tedy ettringitu a thaumasitu. Tyto minerály mají srovnatelné krystalové struktury, avšak thaumasit je tužší díky nižšímu množství vody ve struktuře. Thaumasit je uvažován jako produkt degradace cementů s příměsí fluidního popílků. Primární ettringit vzniká na počátku hydratace cementu a je neškodný. Potíž však nastává při vzniku ettringitu, jehož tvorbu podporuje prostředí síranových vod. Jeho rozpínání je příčinou destrukce cementových výrobků. Tato práce bude proto zaměřena na syntézu ettringitu a jeho chování v závislosti na zvýšení teplotě a odlišných vlhkostí.

I. Teoretická část

1 Cement

Cement je jemně mletá anorganická látka s velmi výraznou hydraulitou. Po smíchání cementu s vodou se vytváří pastovitá hmota, která tuhne a tvrdne a svých pevností nabývá na vzduchu i pod vodou za současné chemicko-mineralogické změny složení.

K výrobě cementu se v současnosti používají výhradně kontinuálně pracující rotační pece, i když původně probíhala výroba cementu i v pecích šachtových. [1] [2]

1.1 Historie

Cement jako pojivová látka má své kořeny již v řecké a římské říši. Staří Řekové využívali směs vápna a aktivní zeminy z ostrova Santorin pro výrobu pojiva a Římané připravovali hydraulické maltoviny z vyhašeného vápna a popela z okolí Puzzuola, odkud také přišel název pucolán.

V 18. století došlo k převratu ve výrobě vápna, o který se postaral J. Smeaton přípravou hydraulického vápna směsí vápence a jílu, na jehož poznatky později navázal Vicat a obohatil výrobu anorganického pojiva o přesnější poměr složek směsi na základě chemického rozboru a jeho produktu začal nazývat přírodní cement.

Technologii portlandského cementu si nechal patentovat skot John Aspdin, který dal cementu název díky jeho šedé barvě a vysokým pevnostem těžené horniny v blízkosti jihoanglického Portlandu.

Postupem času docházelo ke zlepšování vlastností portlandského cementu vlivem zvyšování teploty výpalu, byly objevovány nové výrobní suroviny a modernizovala se technologie. To vše přineslo nové druhy cementů specifických charakteristik pro variabilní použití. [3] [4]

1.2 Suroviny

Suroviny k výrobě cementu by měly obsahovat všechny složky potřebné pro vznik kvalitního slínku. Základním předpokladem pro vznik slínkových minerálů je tedy chemické a mineralogické složení a fyzikálně-chemické vlastnosti vstupních surovin.

Tyto suroviny dělíme buď podle jejich významu a množství zastoupení v surovinové směsi na základní suroviny, korekční suroviny a zušlechťující přísady, anebo z hlediska jejich chemicko mineralogického složení na:

- Vápenaté složky
- Jílovité složky
- Doplnující a korekční složky

1.2.1 Vápenaté složky

Při výběru vápence dbáme na vhodné chemické složení a stejnoměrnost hydraulických součástí, výhodou je snadná těžitelnost, drtitelnost a melitelnost. Jako hlavní zdroj CaO používáme měkké vápence s optimálním obsahem kolem 76 - 78 % CaCO_3 , ne však vyšším, jelikož vysokoprocenní vápence mají sníženou reaktivitu, která je závislá na přítomnosti obsažených hydraulických oxidů. Nejvýhodnější jsou proto vápence slinité. Ty v sobě nesou zároveň hydraulické oxidy Fe_2O_3 , Al_2O_3 a SiO_2 doprovázené dalšími minerály a příměsemi, zejména pak křemene a rohovce, dále chalcedony, magnezit, sádrovec, anhydrit, alkalické a živичné látky.

Některé složky obsažené ve vápenci je nutno omezovat v důsledku negativního vlivu na výsledný slínek. Jedná se o MgO (max. 5 %), které zapříčiňuje nedostatečné hašení, vznikání trhlin a dalších vad konečného výrobku. Omezení se vztahuje také na množství K_2O , Na_2O , MnO, síry a další. Při zpracování vápence mohou zrna křemene a rohovce způsobit značné opotřebení mlecího zařízení, proto se snažíme takovým surovinám vyvarovat. Obsah velmi jemného křemene v surovině však nemá negativní účinky. [4] [5] [1]

Podle množství kalcitu a dolomitu obsaženého v uvažované hornině ji rozdělujeme:

Tabulka 1 Rozdělení hornin podle obsahu kalcitu a dolomitu [6]

Název horniny	Obsah minerálu [%]	
	Kalcit (CaCO_3)	Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
vápenec	> 90	< 5
hořečnatý vápenec	90 - 95	5 - 10
dolomitický vápenec	50 - 90	10 - 50
vápenatý dolomit	10 - 50	50 - 90
dolomit	< 10	> 90

V České republice nalézáme hojné množství ložisek vápencových surovin, z nichž mnohé nejsou využívány pro jejich nízkou kvalitu, geologické podmínky či jsou v rozporu s požadavky na životní prostředí. Je dokládáno 103 vápencových ložisek, ze

kterých pouhých 23 bylo těženo. Nejvýznamnější se nachází v Moravském krasu, Jeseníkách, vápencem zasažená je také Prachovická oblast, Štramberk, Český kras (zejména Čertovy schody poskytují rozsáhlé odkryvy v koněpruských vápencích), Labská pánev a Krkonoše. [1] [7]

1.2.2 Jílovité složky

Tuto kategorii zastupují zeminy, což jsou různé druhy jílu, slínů, břidlic, lupků a hlín. Podstatou jejich složení jsou oxidy reagující s CaO za tvorby slínkových minerálů. Nejvíce obsaženými minerály v jílovitých složkách jsou oxidy křemičité, hlinité, železité, uhličitán vápenatý a křemen.

Množství přidávaných jílovin pro cementovou surovinovou směs je ovlivněno kvalitou CaCO_3 . S čistotou vápence roste potřeba přídatku jílových korektorů. Jako nejvhodnější se prokázaly kaolinity, chlority a amfiboly v závislosti na jejich obsahu alkálií. Mezi jílové minerály je uváděn také montmorillonit, který nelze použít při výrobě mokřým způsobem z důvodu bobtnání a tixotropie. Illit zase nemůže být použit pro polosuchou metodu výroby, s rostoucí teplotou illit expanduje a způsobuje vznik sbalků ucpávajících šachtovou pec.

Zpevněné zeminy pro výrobu slínku je nutné rozdružit na velikost zrna 2- 20 μm rozdrčením a rozemletím. Při volbě mokrého výrobního způsobu se dříve rozdužovalo také rozplavením, dnes už se od mokré metody výroby v ČR upustilo. [4] [1] [8]

1.2.3 Doplnující a korekční složky

Oproti základním surovinám se tyto složky přidávají pouze v malém množství. Pro splnění požadavků na chemické složení proto přidáváme ty oxidy, které se v soustavě nenacházejí. Velmi často se jedná o absenci Fe_2O_3 , což řešíme přídatkem kyzových výpražků vznikajících jako odpad při pražení pyritu, železných rud a méně často také používáme siderity, laterity a ocelový prach. Množství Al_2O_3 korigujeme přidáním bauxitu. Sporadicky projevující se nedostatek SiO_2 řešíme jemným křemičitým pískem, křemelinou, spongilem (v České republice se provádí jen u suroviny v cementárně Prachovice, jinde není třeba tuto korekci provádět).

Fluoridy a fluorosilikáty využíváme pro zvýšení reaktivity cementářské suroviny a díky v nich obsaženému kazivci (CaF_2) může docházet i ke snižování teploty výpalu suroviny až o 100 °C. Mají prospěšný vliv také na kinetiku vzniku slínkového minerálu alitu na úkor belitu. Množství přidaného CaF_2 má rozsah 0,5 – 2,0 %.

Určitou korekční roli splňuje Na_2SiF_6 , jehož přítomností zrychlíme tvorbu slínekových minerálů a při mokrému způsobu výroby také zredukujeme vodu. Optimální množství přísady je 0,3 – 0,8 %.

Mezi škodliviny ztěžující výrobu slínku považujeme oxid hořečnatý, jehož obsah je normově povolen do 5 %. Pokud je jeho výskyt ve formě přepalu – tzv. periklas, opožděně reaguje s vodou a zvětšuje svůj objem po zatvrdnutí cementu (hořečnaté rozpínání $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ – vznik hydroxidu hořečnatého).

Oxid sírový negativně ovlivňuje pecní atmosféru, jeho množství je limitováno 3 %. Sloučeniny s obsahem alkálií, tj. Na_2O a K_2O , typicky obsažené ve slídách a živcích, vytvářejí pecní nálepky, a tedy způsobují zalepování pece. Vyvolávají též alkálievé rozpínání v betonu, který obsahuje jako kamenivo amorfni SiO_2 . Zrno povrchově hydratuje na H_2SiO_3 , a ve styku s alkalickými kationy vytváří okolo sebe vrstvu alkalického křemičitanu Na_2SiO_3 , resp. K_2SiO_3 čímž se zvětší objem. Jeho množství se pohybuje do 2 %.

Chloridové ionty se vážou na alkalické Na_2O a K_2O a rovněž přispívají k zalepování pecí. Dále jsou mezi škodliviny uváděny P_2O_5 (do 1 % působí pozitivně na výpal, více už pak retarduje hydrataci), PbO , ZnO či TiO_2 . [1] [4] [8] [9]

1.3 Výpočet surovinové směsi

Průkopníkem metody stanovení složení cementové surovinové směsi se stal Le Chatelier, jehož poznatky uvedl v přesnost Michaelis. Ten na základě zastoupení jednotlivých oxidů ve vstupujících složkách empiricky sestavil tzv. moduly, které znázorňují procentuální poměr obsahu CaO a součet hydraulických složek. Díky těmto modulům dnes dokážeme řídit složení, chemickou a fázovou skladbu slínku.

Skladba cementové směsi se navrhuje tak, aby v ní přítomný CaO zcela zreagoval na slínekové minerály, jelikož v důsledku přítomnosti volného CaO ve ztvrdlém cementu dochází ke zvětšení objemu a následné destrukci. [4]

Hydraulický modul M_H :

$$M_H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \in 1,7 - 2,4$$

U cementů s rostoucím hydraulickým modulem stoupá i vývin hydratačního tepla, slínek vykazuje vyšší počáteční pevnosti, stoupá potřeba výpalu na vyšší teplotu. Naopak dochází ke snížení odolnosti vůči agresivním látkám.

Silikátový modul M_S :

$$M_S = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \in 1,7 - 2,7$$

Se zvyšující se hodnotou silikátového modulu se zhoršuje reaktivita surovinové směsi. Vzniklé cementy však dosahují vyšších pevností a lepší chemické odolnosti.

Hlinitanový modul M_A :

$$M_A = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \in 1,5 - 2,5$$

S rostoucí hodnotou hlinitanového modulu dochází ke zvyšování obsahu C_3A ve slínku. S tímto pak souvisí zvýšení hydratačního tepla, zhoršení odolnosti vůči agresivnímu prostředí, event. i nutnost dávkování vyššího obsahu sádrovce jako regulátoru tuhnutí. Požadavek na vyšší obsah sádrovce se týká především bílých cementů s hodnotou $M_A > 8$, naopak feritické cementy s $M_A \leq 0,64$ díky absenci C_3A regulátor tuhnutí prakticky nevyžadují.

Stupeň sycení S_s podle Boguea:

Tento vztah udává poměr skutečného CaO ve směsi k teoreticky nezbytnému množství k úplnému zreagování

$$S_s = \frac{100C}{2,80S + 1,65A + 0,35F}$$

Standart vápna podle Kühla:

$$S_{SK} = \frac{100C}{2,8S + 1,1A + 0,7F}$$

Maximální přípustný obsah CaO podle Lea a Parkera:

$$S_{SLP} = \frac{100C}{2,8S + 1,18A + 0,65F}$$

Čím větší je výsledná hodnota sycení, tím je slínek bohatší na C_3S a C_3A a cement má vyšší počáteční pevnosti.

Zcela jednoznačné stechiometrické vztahy pro určení složení se v praxi nedají úplně přesně určit, proto se nejčastěji využívá zmiňovaných metod modulů a stupně sycení. [1] [4] [5] [8]

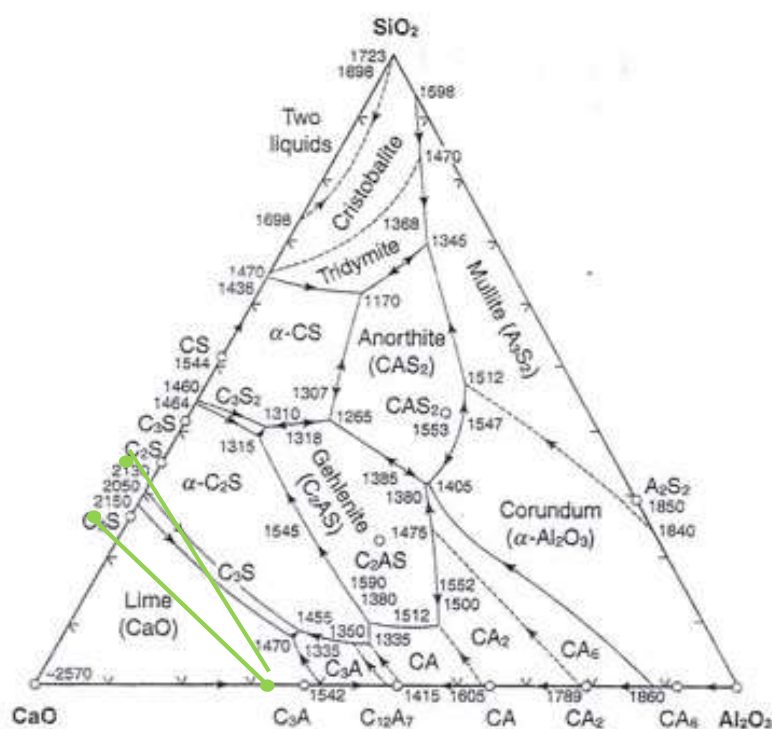
1.4 Fázové složení slínku

O konečných vlastnostech slínku rozhoduje jeho mineralogické složení. V portlandském slínku se nalézá několik desítek minerálů, z nichž nejvýznamnější pro vlastnosti cementu jsou alit C_3S , belit C_2S , celit C_3A a C_4AF . Alit resp. belit obsahují kromě trikalciumsilikátu, resp. dikalciumsilikátu též akcesoricky zastoupené součásti, alit zejména oxid hlinitý a hořečnatý, belit oxid draselný. Celit neboli brownmillerit je součástí tzv. světlé mezerní hmoty. Nejčastěji tvoří agregáty nepravidelných tvarů a stmeluje alit a belit. C_3A je naopak spolu s MgO a Na_2O součástí tmavé mezerní hmoty. [5] [10]

Tabulka 2 Množství minerálů ve slínku [4]

Složka	Chem. vzorec	Obsah [%]
Alit (trikalciumsilikát)	$3CaO \cdot SiO_2$	45 - 65
Belit (dikalciumsilikát)	$2CaO \cdot SiO_2$	20 - 25
Trikalciumsilikát	$3CaO \cdot SiO_2$	4 - 8
Tetrakalciumaluminátferit	$2CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3)$	3 - 10
Volný CaO	CaO	< 2
Volný MgO	MgO	< 5

Fázové diagramy umožňují grafické výpočty podílů jednotlivých fází např. $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ diagram viz Obrázek 1. Další používaný je pak prostorový ternární diagram znázorňující slínkové minerály $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$. [1] [9]



Obrázek 1: Fázový diagram $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ s vyobrazením slínkových minerálů [9]

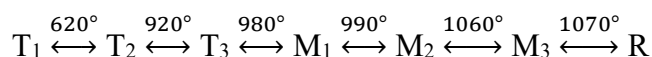
Při výrobě slínku je jednou z nejdůležitějších technologických kroků chlazení vypáleného slíku. Pro tuto operaci se využívá poznatků z rovnovážného binárního systému CaO-SiO₂. Z tohoto binárního diagramu můžeme zjistit, při jakých teplotách jsou jednotlivé fáze stabilní popř. kdy vznikají a kdy dochází k jejich rozkladu. Z diagramu CaO-SiO₂ je možné vyčíst, že při pomalém chlazení pod teplotu nižší 1250 °C dochází k rozkladu C₃S na C₂S a volné CaO, čemuž můžeme zabránit rychlým chlazením. Stejně tak je nežádoucí reakce probíhající pod teplotou 730 °C, kdy při nižší rychlosti chlazení dochází k přeměně α'-C₂S nebo β-C₂S na γ-C₂S. [11] [12]

1.4.1 Alit C₃S (3CaO.SiO₂)

Alit je převládající slínkový minerál, jehož množství zpravidla převyšuje 60 % celého složení slíku. Je to v podstatě trikalciumsilikát (C₃S), ve kterém jsou akcesoricky zastoupeny oxidy Al₂O₃, MgO a Fe₂O₃ a další roztoky v pevné fázi.

Intenzivní tvorba alitu probíhá za teploty cca 1450 °C a jeho existenční oblast se pohybuje mezi hranicemi 1250 a 1900 °C. Za normálních podmínek se vyskytuje ve nestabilním podchlazeném stavu. Při nižších teplotách dochází k rozkladu na C₂S a CaO.

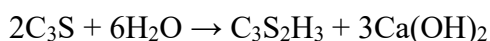
Za pomoci mikroskopicky provedených DTA a RTG analýz byl prokázán vznik 7 modifikací, z nichž 3 jsou monoklinické, 3 triklinické a poslední trigonální. Přeměna těchto forem C₃S je závislá na následujících teplotách:



Z těchto je pro cementářský slínek významná modifikace M₁ a M₂. Alit je nosičem počáteční pevnosti cementu, jeho obsah ovlivňuje rychlost tvrdnutí. Hydratací C₃S dochází k vývoji velkého množství hydratačního tepla dosahujícího hodnoty

$Q_H = 500 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. U masivních konstrukcí proto dbáme zvýšené opatrnosti, aby alit vnitřně nevyhořel.

Hydratace alitu:



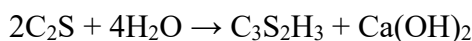
Snižuje odolnost proti agresivnímu prostředí a síranové korozi. Při hydrataci C₃S vznikající hydroxid vápenatý může totiž za přítomnosti síranových vod či kyselých dešťů přispět ke tvorbě sekundárního ettringitu, a tím k rozpínání a až destrukci zatvrdlého

cementového kamene. Alit se rovněž podílí se na vzniku výkvětů na cementovém kameni, což způsobuje povrchová krystalizace Ca(OH)_2 , resp. CaCO_3 . [1] [5] [12] [4]

1.4.2 Belit C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

Belit je po alitu druhým nejvýznamnějším minerálem slínku portlandského cementu. V současných cementech je belit zastoupený v množství 20 až 25%. Oproti tomu v nejstarších cementech, vypalovaných v šachtových pecích, převyšovalo v důsledku nedostatečného technologického vybavení množství belitu obsah ve slínku přítomného alitu, a až v pozdějších obdobích, se zkvalitňováním výrobní technologie, se jeho obsah postupně snižoval. Stejně jako alit je i belit ve slínku přítomen v nestabilním podchlazeném stavu. V belitu akcesoricky zastoupené draselné ionty jsou schopny izomorfně substituovat ionty vápenaté, a vytvářet tak minerál $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$. Ve srovnání s alitem je hydratační teplo belitu poloviční ($250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$), čehož je ceněno u výroby masivních konstrukcí. Hydratační pochody jsou u belitu pomalejší a svých pevností dosahuje až téměř po 90 dnech. Hydrataci podrobený belit, viz níže, téměř nepřispívá ke tvorbě výkvětu v důsledku stechiometrického zastoupení hydroxidu vápenatého, a mimo to zvyšuje odolnost cementu vůči agresivnímu prostředí.

Hydratace belitu:

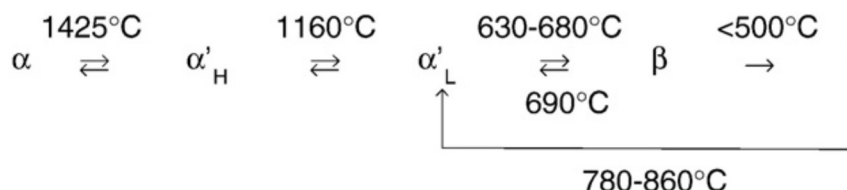


Belit se vyskytuje ve 4 formách:

- Hexagonální α - C_2S
- Monoklinická α' - C_2S
- Tetragonální β - C_2S
- Rombická γ - C_2S

Z těchto modifikací α , β , a γ jsou stabilní. Modifikace α vykazuje svou stabilitu nad teplotou 1420°C a při jejím itenzivním ochlazování dochází k transformaci na metastabilní, velmi reaktivní α' nebo modifikaci β v případě pomalejšího chlazení. Fáze β - C_2S se ve slínku objevuje nejčastěji, má dobré hydraulické vlastnosti a její existence zasahuje oblast $1420 - 675^\circ\text{C}$. Pod teplotou nižší než 675°C dochází k přeměně z modifikace β na γ - C_2S , což je nežádoucí modifikace, jelikož romboická γ - C_2S téměř nereaguje s vodou. Změna fáze β - C_2S na γ - C_2S je také provázena zvýšením objemu o asi 10 % vzhledem k nízké hustotě výsledné fáze, což má za následek rozpad slínku. Abychom předešli této přeměně, na teplotě 675°C musíme slínek rychle ochladit.

Všechny přechody modifikací jsou vratné až na $\beta - \gamma$, kde se při zvýšení teploty γ nepřemění zpět na β fázi ale konvertuje za teploty 780 – 860 °C přímo na α' . [1] [13] [4]



Obrázek 2 Vratné a nevratné modifikační fáze belitu s teplotou potřebnou pro přeměnu [12]

1.4.3 Trikalciualuminát C₃A (3CaO·Al₂O₃)

Trikalciualuminát se nachází ve slínku v podobě tzv. tmavé mezerní hmoty (společně s MgO a Na₂O). Jeho existenční oblast je velmi široká, a zahrnuje i normální teplotní podmínky. Při rychlém chlazení C₃A nezkrytalizuje zcela a zbytek přejde do sklovité fáze. Ve slínku je obsažen v množství okolo 8 %. Jako pevný roztok hlinitanu vápenatého krystalizuje v krychlové soustavě. Tento minerál velmi prudce hydratuje okamžitě po smíchání s vodou za současného vývinu velkého hydratačního tepla (860 kJ·kg⁻¹). Pro oddálení počátku tuhnutí se jako regulátor přidává sádrovec CaSO₄·2H₂O nebo sádrové střepy v množství 5 – 6 %. Jako ostatní hlinitany však dalších pevností postupně nenabývá a přispívá pouze k počátečním pevnostem.

Trikalciualuminát je nejméně odolný proti agresivním účinkům a zejména síranovým vodám. U síranových cementů jeho množství proto snižujeme na minimum.

Při hydrataci C₃A za nepřítomnosti sádrovce se vytváří metastabilní minerál C₄AH₁₃. Ten při dlouhodobé expozici přechází na stabilní minerál C₃AH₆, tzv. hydrogrossular. Za přítomnosti síranu vápenatého vzniká ettringit C₃A·3CaSO₄·32H₂O, který svými nukleačními schopnosti vytvoří okolo zrn C₃A jehlicovité krystalky zabráňující vniku vody k zrnu, a tím se prodlouží zpracovatelnost cementové pasty. [4] [1] [10] [13]

Hydratace bez přítomnosti sádrovce:



Hydratace za přítomnosti sádrovce:



1.4.4 Brownmillerit C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

Brownmillerit, často nazýván jako celit, je přítomen ve slínku jako tuhý roztok tvořící světlou mezerní spojovací hmotu, která se nachází mezi krystaly alitu a belitu. Jeho složení se pohybuje mezi $C_2F - C_{12}A_7 - CaO$, v průměru tedy C_4AF . Jeho množství ve slínku se pohybuje okolo 3 – 10 %.

Při hydrataci získáváme produkty podobné jako u C_3A s příměsí železa. Železo snižuje teplotu výpalu a působí ve slínku jako tavidlo.

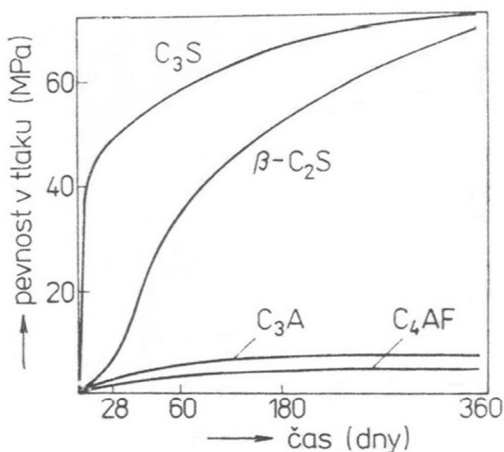
Hydratace C_4AF :



Hydratace těchto fází je však pomalejší. C_4AF dobře odolává agresivnímu prostředí a díky obsahu malého množství MgO nebo C_3S cement vykazuje lepší objemovou stálost.

C_4AF pozitivně přispívá k nárůstu pevností i po dlouhé době, ale pouze na suchu. [10] [1] [4]

Technické vlastnosti portlandského cementu jsou dány společným působením všech jeho součástí. C_3S má hlavní podíl na přínosu vysokých pevností a to počátečních i konečných, β - C_2S ovlivňuje především konečné pevnosti. C_3A a C_4AF nepřinášejí vysoké pevnosti samy o sobě avšak ve výsledných pevnostech cementu odehrávají důležitou roli (viz Obrázek 3) [10]



Obrázek 3 Růst pevností čistých minerálů portlandského slínku [10]

1.4.5 Ostatní složky slínku

Ve slínku se mimo slínkové minerály nachází také skelná fáze, jejíž součástí jsou zbytky taveniny a nevykrystalizované C_3A , CaO a MgO . V portlandském slínku zaujímají

množství asi 5 až 25 %. Skelná fáze zlepšuje objemovou stálost, váže C_3A a přispívá k pevnostem.

Volné vápno

Oxid vápenatý, neboli volné vápno, které nebylo sloučeno v žádné slínkové nerosty, může negativně ovlivnit kvalitu slínku. S obsahem volného vápna dochází ke snížení odolnosti vůči chemikáliím a rozpínání slínku. Snažíme se jeho množství proto omezovat. Nesloučené vápno se ve slínku objevuje při neúplném zreagování původní suroviny případně při přepalu cementu, čímž dochází k rozkladu na C_3S , C_2S a nechtěné volné vápno. Jeho bezpečný obsah ve slínku se uvádí do 2 %.

Volné MgO

Chemicky nevázaný oxid hořečnatý se dostává do slínku s těžným vápencem. Nebezpečná jsou zejména větší zrna, jelikož drobná zrna jsou obalená sklovinou, která jej stabilizuje. MgO se objevuje téměř zcela jako intersticiální složka a krystalizuje jako jedna z posledních fází. Proti negativním vlivům MgO se můžeme bránit rychlým chlazením.

Alkálie

Mají hlavní význam pro pochody pálení a tuhnutí cementu. Ve slínku, do kterého se dostávají ze slíd a živců, se objevují ve formě alkalických síranů či vstupují do struktury belitu (K_2O) nebo C_3A (Na_2O). Alkalické sírany K_2SO_4 (arkanit) a Na_2SO_4 (thénardit) vznikají za přítomnosti síranů v surovinové směsi a během výpalu jsou schopny tvořit pecní nálepek. Proto jsou v dnešní době prakticky všechny cementářské pece osazeny tzv. bypassem, kterým jsou tyto sírany, ale i ostatní škodliviny odváděny mimo pec v podobě odprašků. V případě absence SO_3 pak vznikají komplexní křemičitany a hlinitany. Alkálie se slučují rychle s vodou a podporují vývin počátečních pevností.

P_2O_5

Akceptované množství působící pozitivně ve slínku je do 1 %. Za přítomnosti většího množství zpomaluje hydrataci slínku.

Chloridy

Výskyt většího množství chloridů je důsledkem využívání alternativních paliv. Společně s alkáliemi způsobují vznik pecních nálepek.

[9] [5] [10] [1] [14]

2 Technologie výroby cementového slínku

Důvodem výroby cementu je syntéza reaktivní látky, která po rozmíchání s vodou vytváří plastickou hmotu, schopnou tuhnout, tvrdnout a nabývat pevností na vzduchu i ve vodě za současné změny fázového složení. Tuto schopnost, označovanou jako hydraulická, vykazují křemičitany, hlinitany a železitany vápenaté. Proto jako výchozí suroviny využíváme vápence a zeminy, ve kterých jsou oxidy, nutné pro syntézu uvedených minerálů, obsaženy. Vytěžený materiál projde vhodnou přípravou ve formě drcení, mletí a homogenizace surovin. Následným krokem je tepelné zpracování surovinové směsi na slínek ve vypalovacích pecích. Syntéza probíhá za vysokých teplot 1450 – 1600 °C. V závěru se slínek pomele s příměsemi na cement [5] [10]

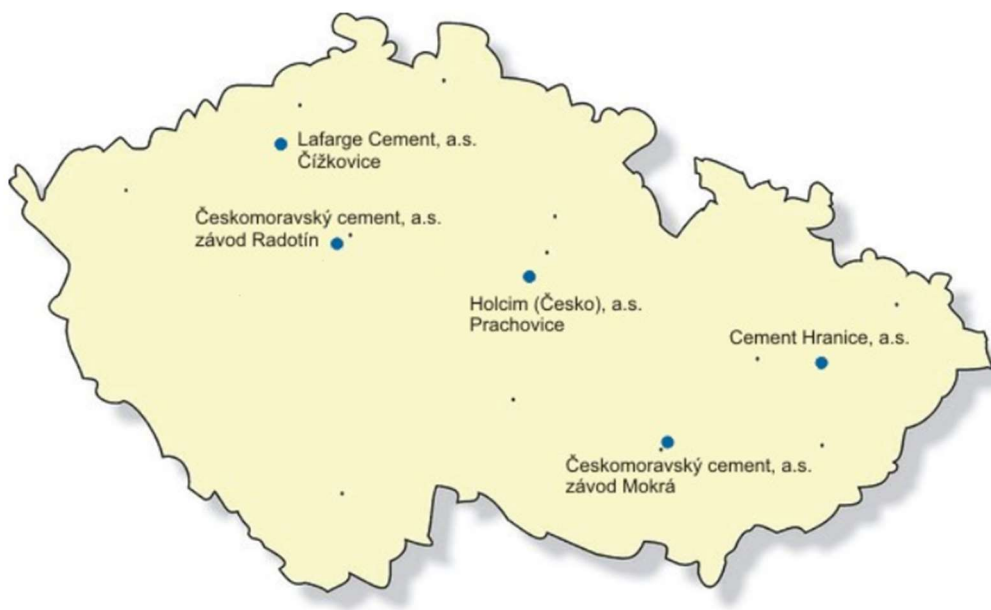
Výroba portlandského cementu se v závislosti na technologii, druhu a ceně paliva, stavu surovinové směsi a spotřebě energie liší. Podle těchto hledisek ji rozdělujeme na 3 technologické procesy:

- Mokrá výrobní způsob
- Polosuchý výrobní způsob
- Suchý výrobní způsob

Mokrá způsob umožňuje lepší homogenizaci výchozích surovin. Jeho použití je výhodné u surovin s vysokou původní vlhkostí a snadnou rozdržitelností zeminy. Tato technologie spočívá ve výrobě surovinového kalu s obsahem až 40 % vody. Ve srovnání se suchou výrobou však dochází u mokré varianty k podstatně vyšší spotřebě energie, a proto se v dnešní době od tohoto způsobu upouští. V ČR byla poslední mokrá rotační pec zastavena v roce 1998.

Další možnou alternativou výroby byl polosuchý způsob, který je ke spotřebě tepla a paliva příznivější. Ta původně využívala pro výpal surovinové směsi pece šachtové, které byly později nahrazeny rotačními. Systémy pecí využívané pro polosuchou výrobu jsou s Leopoldovým roštem, systém Lepol či F.L. Smidth. Princip spočívá ve výrobě sbalků s použitím 12 – 14 % vody a bez přídavku paliva.

Současná výroba využívá energeticky a ekonomicky výhodnou metodu suché výroby, jejíž technologie je instalována ve všech českých cementárnách. V současnosti jsou v provozu cementárny v Prachovicích, Čížkovicích, v Hranicích, v Radotíně a v Mokré (viz Obrázek 4). [5] [10] [1]

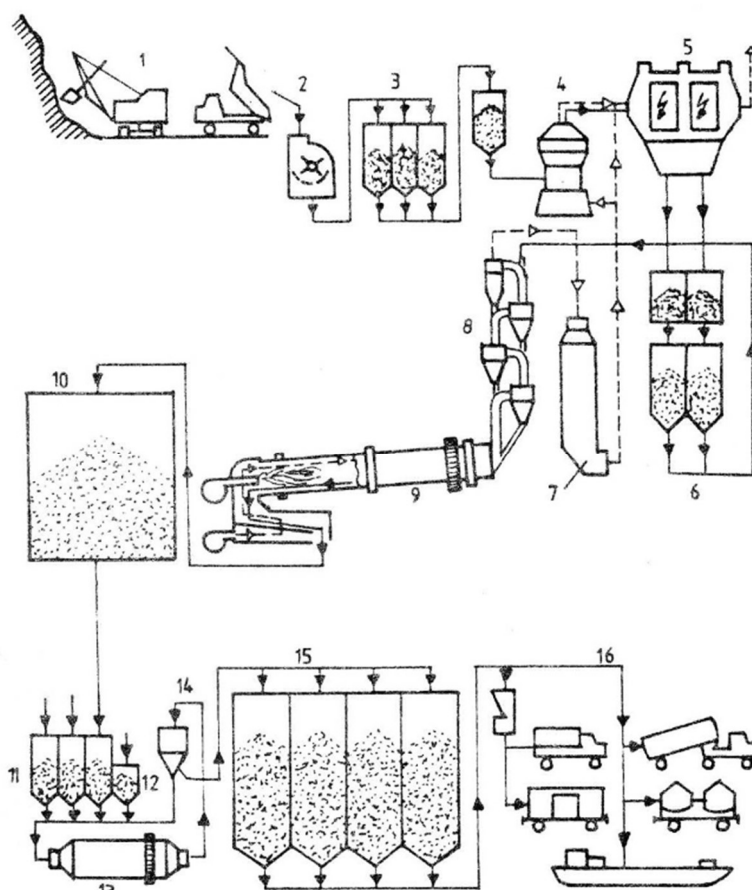


Obrázek 4 Producenti cementu v České republice [15]

2.1 Suchý výrobní způsob

Tento způsob výroby cementového slínku je nejrozšířenější z důvodu jeho relativně nízké energetické náročnosti, ekonomické efektivnosti, výhodou je rovněž účinné přehřívání surovinové směsi, a tím vysoká tepelná účinnost pálicího procesu.

Jednotlivé dílčí procesy suchého způsobu výroby slínku jsou zobrazeny na Obrázek 5 Surovina se natěží v lokalitě poblíž cementárny z povrchových lomů. Dobývání a nakládání surovin probíhá za pomoci rypadel, nakladačů, damprů apod. (1) a v drtiči se sníží frakce suroviny (2). Používají se drtiče čelistové, kuželové nebo kladivoodrazové a drtí se na velikost ořechu. Předdrcená surovina vyhovující frakce později putuje do zásobníku, kde se skladuje (3). Odtud v žádoucím poměru plní oběhové surovinové mlýnice (4) s třídičem (5). Zde probíhá společné mletí a sušení a pomletá směs je dopravena do homogenizačního sila (6), odkud je dovedena do výměňikového systému přes kondenzační systém spalných plynů (7)(8). Surovina následně padá do rotační pece (9) kde probíhá slinování. Produkt rotační pece - slínek se dovede na sklad (10) a po přidání přísad (struska, popílek,...) a sádrovce (11)(12) se dostává do oběhové mlýnice, kde se slínek společně mele s přísadkou (13) a přechází do třídiče (14). Nakonec se dostává do sil rozdělených dle jednotlivých druhů cementů (15), odkud už následuje expedice (16) v podání volně loženého cementu či pytlovaného. [4] [16] [5]



Obrázek 5 Schéma suché technologie výroby portlandského slínku [4]

2.2 Těžba cementářské suroviny

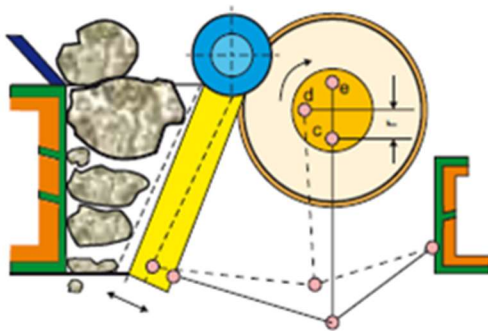
Vápence jsou těženy v lomech povrchového způsobem. Celistvá hornina se clonově odstřeluje a odebírá nakladači a dopravníky a je dopravena na drtírnou. Slínovec je nejvhodnější těžební surovinou obsahující jak uhličitany vápenatý, tak jílové minerály (Čížkovice). Pokud ale nejsou křemičité složky součástí vápence, těží se povrchově z hlinišť. Lze také použít hlinitých skrývek na vápencových ložiscích. Prováděním častých analýz se zjišťuje kvalita chemického složení těžených surovin. Na základě výsledných znalostí jsme schopni optimalizovat směs pro výrobu surovinové moučky. [15] [8]



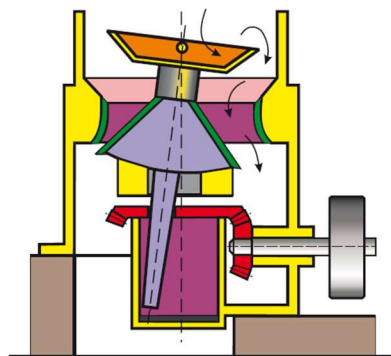
Obrázek 6 víceetážový lom využívaný závodem Cement Hranice (foto R. Manda)

2.3 Drcení suroviny

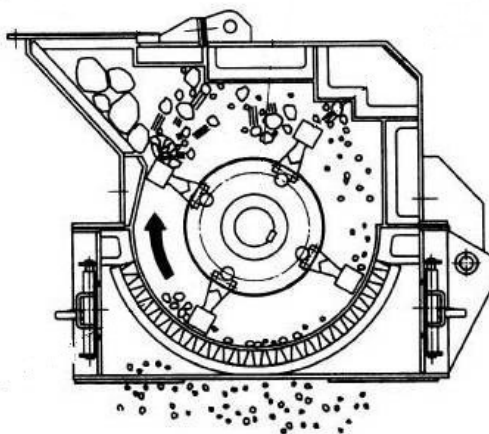
Drtírenské linky jsou uspořádány dle tvrdosti jako jednostupňové pro suroviny měkčího charakteru, častěji však dvoustupňové, či trojstupňové pro velmi tvrdé horniny. S tím je také spojený druh drcení, aneb jednostupňové drcení využívá čelist'ové drtiče pro snížení frakcí suroviny, která nelepí. V opačném případě volíme kladivové drtiče. Dvoustupňové linky využívají v první fázi čelist'ové či kuželové drtiče, při druhém stupni drcení krom nich také kladivové. [17] [15]



Obrázek 7 Čelist'ový drtič [18]



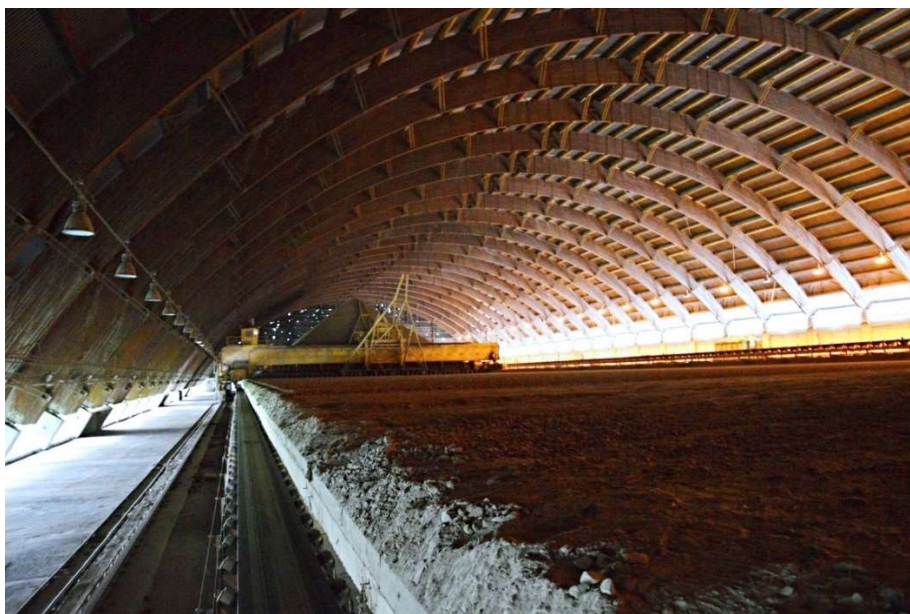
Obrázek 8 Kuželový drtič [18]



Obrázek 9 Kladivkový drtič [18]

2.4 Předhomogenizace surovinové směsi

Homogenita vstupní směsi je předpokladem kvality cementářského slínku. Pro získání ideálního chemického složení směsi pro výrobu slínku je potřeba vstupní surovinu smísit s potřebnými přísadami. První proces homogenizace probíhá na předhomogenizačních skládkách (Obrázek 10), které jsou mnohdy také zásobárnou suroviny. Homogenizace spočívá v zakládání a odebírání vápence. [15]



Obrázek 10 Předhomogenizační skládka závodu Cement Hranice (foto exkurze 2016)

2.5 Mletí surovinové směsi

Mletí je technologicky nejnáročnější proces výroby cementu se spotřebou velkého množství energie. Předupravená směs se mele na moučku se zrny velikostí 5 - 40 μm .

Správná jemnost mletí je základem pro úspěšný proces slinování a rychlost tvorby slínku při výpalu. U cementářských surovin využíváme pro mletí mlýnice s mechanickým oběhem a třídičem, jehož hlavním úkolem je zčásti rozemletou surovinu třídit na hotový produkt a zrna potřebná pro další mletí. Pomletá surovina se pak uskladní v homogenizačních silech. [10] [15]

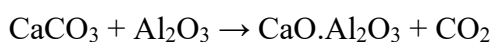


Obrázek 11 Surovinový mlýn v závodě Cement Hranice (foto exkurze 2016)

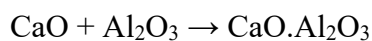
2.6 Výpal cementového slínku

K tepelnému zpracování surovinové směsi na slínek dochází ve vypalovacích pecích při teplotě 1450 °C. V dnešní době pro výpal nejčastěji používáme pece rotační v délce 40 až 100 m v mírném sklonu. Pec se otáčí kolem své osy a surovinová směs se dávkuje do pece tak, aby postupovala proti proudu spalin.. Surovinová směs prostupuje pecí za jejího otáčení a přívodu množství tepla v definovaných pásmech.

První teplotní stádium je **předehřívací** (do 200 °C). Při teplotách okolo 100 °C dochází k dehydrataci. Tento proces se projevuje uvolněním volně vázané vody. Při zvýšení teploty nad 300 °C se setkáváme s dehydroxilací, kdy jílové minerály ztrácí vodu v podobě OH⁻. Při 560 °C se modifikačně přeměňuje β-křemen na α-křemen. Ke konci předehřívacího stádia dojde k počátku tvorby nízkovápenatých slínkových minerálů CA a C₂F. Tyto však nejsou konečným produktem výpalu a vznikly substitucí:



Další stádium je tzv. **kalcinační** a děje se při teplotách 750 – 1250 °C. Při něm se rozkládá vápenec na CaO a oxid uhličitý. V tomto stádiu vznikají nízkovápenaté slínkové minerály CA a C₂F ještě substitučně, později již adičně:



Ke konci tohoto stádia vznikají konečné slínkové minerály v pořadí C_3A , C_4AF , C_2S .

Exotermické **stádium suchého slinování** (1250 – 1350 °C) je období intenzivní tvorby C_3A , C_4AF , C_2S , uvolňuje se teplo a zlepšuje se tepelná bilance výpalu slínku.

Posledním stádiem je **taveninové slinování** ohraničené teplotou 1350 až 1450 °C. Zde přechází do taveniny části minerálů C_3A , C_4AF , C_2S a CaO mající vysoký tavící účinek. Z oxidu vápenatého v reakci s C_2S vzniká C_3S , který není rozpustný v tavenině a tvoří minerál. Při tomto stádiu dojde k tvorbě slínku. Ten se pak v chladicím zařízení intenzivně chladí, abychom dosáhli vzniku co největšího množství C_3S a zároveň předešli rekrystalizaci skelné fáze.

Pec je zevnitř tvořena žáruvzdornou vyzdívkou obalenou ochranným ocelovým pláštěm. Součástí pecního systému jsou také výměníky a kalcinátory (předežřátí a rozklad $CaCO_3$), kterými surovina prochází před výpalem. [10] [1]

2.7 Drcení a mletí slínku

Čím jemněji je cement rozemletý, tím rychleji probíhá jeho hydratace. To zajistí větší počáteční a konečné pevnosti a rychlejší vývin hydratačního tepla. Jemné cementy mají lepší objemovou stálost a zlepšují plastičnost a zpracovatelnost betonové směsi. Příliš jemné mletí je však delší a nákladnější a to souvisí i se spotřebou energie. Jemné cementy mají vyšší měrný povrch, což vede k vyšší spotřebě vody a následně k většímu smrštění. Jemné částice mají větší riziko hrudkovatění při skladování, tomu můžeme předejít přidávkou hydrofobních látek a popílků. Princip technologie konečného mletí stojí tedy na velikosti frakce mletí. Zejména je spojen s velikostí zrna 3- 30 μm , které ovlivňuje hlavní cementové charakteristiky. Pro běžný cement by množství těchto zrn mělo být 40 – 50 %, pro vysokopevnostní cementy 55 – 65 % a pro super vysokopevnostní cementy až 70 %.

Drcení probíhá buď v chladicím systému (viz systém Fuller) nebo se z chladicího zařízení dovádí do kladivových drtičů. Drcení probíhá na velikost částic okolo 80 – 100 mm. Pak se provádí již zmiňované mletí v kulových mlýnech společně se sádrovcem, který retarduje tuhnutí a dalších přísad závislých na požadovaném konečném výrobku (vysokopevní granulovaná struska, přírodní a umělé pucolány, plastifikační či hydrofobizační přísady aj.). [9] [8] [1] [15]

2.8 Skladování a expedice cementu

Cement požadované kvality se přepravuje do zásobních sil pneumatickou nebo mechanickou dopravou a čeká na expedici. Do prodeje postupuje buď jako volně ložený, dále pomocí železničních vozů Raj či pytlovaný po 25 kg. [19]

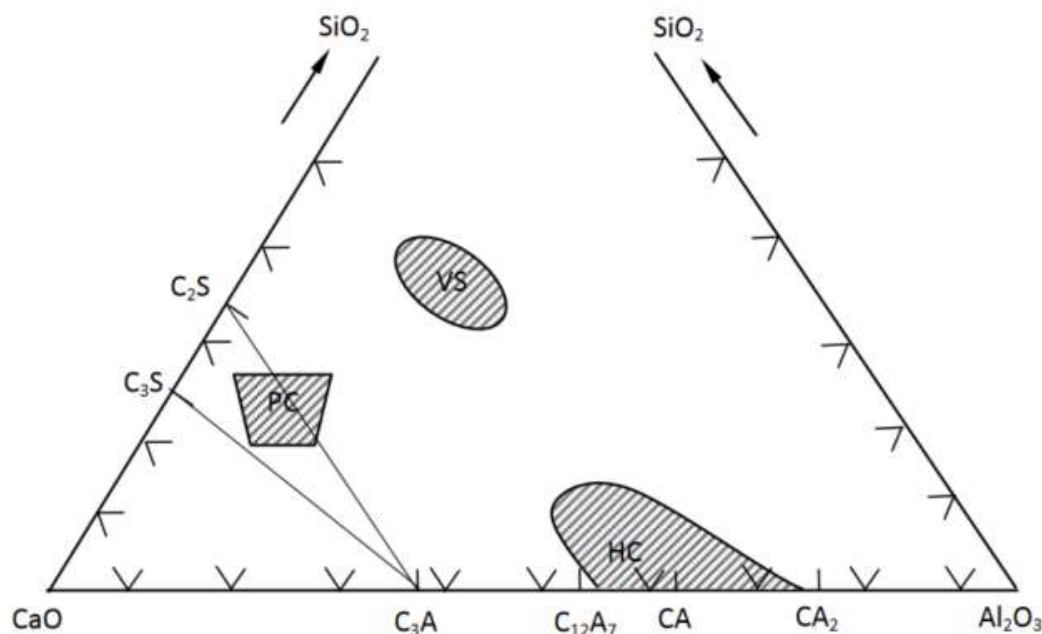
3 Rozdělení cementů

Z hlediska rozdílného chemicko-mineralogického složení byly cementy rozděleny do pěti skupin podle směsnosti, které udává norma ČSN EN 197 – 1 – Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití.

Druhy cementů podle chemického složení:

- Křemičitanové (silikátové) cementy – mezi ně spadá portlandský cement
- Hlinitanové (aluminátové) cementy
- Jiné cementy – např. Železitanové, barnaté apod.

Cementy křemičitanové a hlinitanové náleží svým složením do soustavy $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Jelikož obsah oxidu železa bývá příliš nízký, je možno uvádět složení cementů i v tříložkovém systému $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Obrázek 12)



Obrázek 12 Obsah složení cementů: portlandského (PC), hlinitanového (HC) a bazické vysokopecní strusky (VS) [10]

Druhy cementů podle směsnosti:

CEM I	Portlandský cement
CEM II	Portlandský cement směsný
CEM III	Vysokopeční cement
CEM IV	Pucolánový cement
CEM V	Směsný cement

Normalizovaná pevnost cementu v tlaku se udává v hodnotách MPa po 28 dnech, přičemž třídy pevnosti známe 32,5; 42,5; a 52,5 MPa. Cementy s normálním nárůstem pevností označujeme N, pokud vykazují vysoký počáteční nárůst pevností, značíme je písmenem R (rapid). [20] [3] [1] [21]

4 Směsné portlandské cementy

K portlandskému cementu přidáváme látky zvané příměsi, které odlišně reagují s vodou. Podle jejich povahy je rozdělujeme na :

Latentně hydraulické látka – sama netuhne, netvrdne ani se nijak nezpevňuje. Její chemické složení je však takové, že při přidání budící neboli aktivační přísady začne nabývat hydraulických schopností. Do této kategorie spadá granulovaná vysokopeční struska. [8]

Hydraulické látky (pucolány) – jsou to všechny látky obsahující amorfni SiO_2 . Z řad přírodních látek to jsou tufy a tuřity, mezi umělé řadíme křemenné úlety, popílký, metakaolín a mikrosiliku. Při styku s vodou nedochází k tuhnutí a tvrdnutí ani přidáním aktivačních přísad. Pokud se nachází ve vodním prostředí, dokážou reagovat s vápennými ionty a vznikají látky obdobného složení jako u hydratačních zplodin portlandského cementu. [1]

Inertní látka – nemají schopnost tuhnout a tvrdnout po smíchání s vodou, avšak jejich granulometrie se využívá pro zvýšení podílu jemných frakcí, vyplnění struktury a nabytí hutnosti cementového tmele. [1]

Podstatou směsných portlandských cementů je nahrazení určitého množství slínku jinou vhodnou surovinou. Jejich účelem je úspora slínku v cementu, snížení emisí CO_2 a

v další řadě využití technických vlastností příměsí působících příznivě na zpracovatelnost a nárůst pevností u betonů. Moderní technologické postupy v dnešní době využívají kombinaci vápence s vysokopecní struskou nebo popílkem na zvýšení trvanlivosti betonu.

Mezi složky cementu, jejichž množství převyšuje 5 % z obsahu všech složek, se řadí portlandský slínek (K), vysokopecní struska (S), křemičitý úlet (D), přírodní pucolán (P), průmyslový pucolán (Q), křemičitý popílek (V), vápenatý popílek (W), kalcinovaná břidlice (T) a vápenec (L,LL). Pokud se hmotnostní obsah směsi pohybuje v množství 6 – 20 %, značíme ho písmenem A, v množství 21 – 35 % má značení B. Přehled směsných portlandských cementů je znázorněn v Tabulka 3 [20] [22] [23]

Tabulka 3 Směsné portlandské cementy dle ČSN EN 197-1 [20]

	Označení	Slínek [%]	Doplňující složky [%]	
Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80 - 94	6 - 20	Struska (S)
	CEM II/B-S	65 - 79	21 - 35	
Portlandský cement s křemičitým úletem	CEMII/A-D	90 - 94	6 - 10	Křemičitý úlet (D)
Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P	80 - 94	6 - 20	Pucolán přírodní (P)
	CEM II/B-P	65 - 79	21 - 35	
	CEM II/A-Q	80 - 94	6 - 20	Kalcinovaný (Q)
	CEM II/B-Q	65 - 79	21 - 35	
Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80 - 94	6 - 20	Popílký křemičité (V)
	CEM II/B-V	65 - 79	21 - 35	
	CEM II/A-W	80 - 94	6 - 20	Popílký vápenaté (W)
	CEM II/B-W	65 - 79	21 - 35	
Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/A-T	80 - 94	6 - 20	Kalcinovaná břidlice (T)
	CEM II/B-T	65 - 79	21 - 35	
Portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L	80 - 94	6 - 20	Vápenec (L) TOC ≤ 0,2
	CEM II/B-L	65 - 79	21 - 35	
	CEM II/A-LL	80 - 94	6 - 20	Vápenec (LL) TOC ≤ 0,5
	CEM II/B-LL	65 - 79	21 - 35	
Portlandský směsný cement	CEM II/A-M	80 - 94	6 - 20	Soustava složek
	CEM II/B-M	65 - 79	21 - 35	

5 Příměsi portlandského cementu

Beton může být vyroben pouze z portlandského cementu jako jediného pojiva. Částečné nahrazení portlandského cementu minerální příměsí může být výhodné nejen z pohledu ekonomiky ale i reologie. [24]

5.1.1 Granulovaná vysokopecní struska (S)

S rozvojem výroby oceli a využíváním železných rud nižší kvality se zvyšovalo množství odpadající vysokopecní strusky. Ta našla hojné využití ve stavebnictví jako kamenivo do betonu či přísada do cementu, popř. při stavbě silnic. [8]

Struska je pevný nekovový odpad hutní výroby, který vzniknul tavením hlušin rudy, přísad struskotvorných látek a minerálních podílů z pevných paliv. Jsou to látky silikátového charakteru vzniklé ve vysokých průmyslových pecích za teplot 1350 až 1550 °C. Tavenina z pece se rychle ochlazuje, aby nedošlo k vykrytalizování minerálních fází, jelikož by ztratila své hydraulické vlastnosti. Pokud je chlazení rychlé, vznikne skelná fáze, která pak způsobuje hydraulicitu. Teplota chlazení se pohybuje pod 800 °C. Během chlazení se kropí na taveninu voda, čímž se zvýší chladicí účinek, vlhký materiál se následně suší a mele.

Granulovaná vysokopecní struska je považována za látku latentně hydraulickou, která ve styku s vodou sama o sobě netuhne a netvrdne. V kombinaci s dávkou budiče prokazuje hydraulické schopnosti. Tyto budiče mohou být síranové nebo zásadité. Síranovými aktivátory myslíme buď sádrovec nebo anhydrit, zásadité buzení způsobuje portlandský cement a vápno.

Nejčastějšími minerály, které se ve strusce objevují jsou gehlenit, akermanit, melilit, merwinit a belit. Struska v závislosti na kvalitě rudy, koksu a druhu vyrobeného železa má proměnlivé složení. Nejobsaženější chemickou složkou strusky je oxid vápenatý v doprovodu s SiO_2 , dále také Al_2O_3 , MgO a v menším množství sulfidy, oxidy železa a manganu. Hmotnostní poměr oxidu vápenatého a horečnatého k oxidu křemičitému by měl být větší než 1. [13] [25] [26]

Portlandské struskové cementy a vysokopecní cementy vznikají semletím portlandského cementu s vhodným množstvím vysokopecní granulované strusky a síranu vápenatého v kulovém mlýnu. Síran vápenatý přidáváme do směsi jako sádrovec nebo anhydrit. Struska má obecně horší melitelnost než slínek, proto mnohdy suroviny meleme na částice větší než u běžného slínku.

Přidáním strusky do cementu zlepšíme reologické vlastnosti čerstvých cementových směsí snížením viskozity. Při porovnání s portlandským cementem má portlandský struskový cement pomalejší vývoj pevností a obecně nižší počáteční pevnosti. Dlouhodobé pevnosti se příliš neliší. Portlandské struskové cementy jsou také citlivější na kolísání teplot. Problematiku nízkých počátečních pevností částečně řešíme přidavkem sodného vodního skla, pozitivní vliv na pevnosti má také jemnost mletí. Struska u betonů projevila snižování alkálií a částečně ji lze eliminovat i alkalickou reakcí kameniva. [13] [5]

5.1.2 Vápenec (L,LL)

Vápence v množství do 5 % působí v cementu jako vedlejší složka. Portlandské směsné cementy s vápencem obsahují vedle slínku ještě vápenec jako další hlavní složku. V takovém případě se jeho zastoupení pohybuje okolo od 6 do 35 %.

Primární složkou je vápenec CaCO_3 , jehož obsah uhličitanu vápenatého musí dosahovat nejméně 75 % hmotnosti. Vápenec je obecně lépe melitelný než slínek a dosahujeme u něj větší jemnosti než u tvrdšího portlandského slínku.

Jemně mletý vápenec vyplňuje mezery mezi většími slínkovými zrny, zlepšuje zpracovatelnost a čerpatelnost, podílí se na stabilizaci barvy betonu. Jeho přítomnost může být doprovázena snížením hydratačního tepla betonu a jeho konečných pevností.

Použitím portlandského cementu s vápencem snižujeme emise skleníkových plynů v důsledku omezení vzniku CO_2 vyplývajícího ze snížení množství slínku v cementu.

[27] [8] [20] [28]

5.1.3 Křemičitý úlet (D)

Křemičité úlety neboli tzv. mikrosilika jsou velmi jemné práškové produkty získávané z plynů unikajících během výroby křemíku a ferosilicia. Křemen společně s uhlím a koksem jsou vypalovány v elektrických pecích při teplotách okolo 1750 °C za výroby křemíku a jeho slitin. Vzniká také výfukový prach, který se zachytává a hromadí v elektrostatických filtrech. Tomuto drobnému materiálu říkáme křemičitý úlet.

90- 98 % jeho hmotnosti připadá na amorfni SiO_2 , zbytek obsahuje oxidy železa a hliníku a alkálie. Křemičité úlety se vyznačují enormně velkým povrchem pohybujícím se okolo 15 000 až 30 000 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Částice jsou kulovitěho tvaru a zpravidla nepřesahují velikost 1 μm . S nižší velikostí zrn souvisí i množství použité vody na rozplavení částic.

Řešení by pak spočívalo v přidavku plastifikátorů. S větším povrchem oxidu křemičitého roste jeho reaktivita a tím i tvorba minerálu zvaného tobermorit.

Hydratací portlandského cementu produkujeme sloučeniny, které zahrnují mezi jinými také C-S-H gel a Ca(OH)_2 . Mikrosilika reaguje s hydroxidem vápenatým za tvorby dalšího C-S-H gelu, což podporuje zvýšení pevnosti betonu, jelikož C-S-H gel je známý nositel pevností. Mimo to tato reakce zlepšuje vaznost cementu s hrubšími částicemi. V neposlední řadě také přispívá na zvýšení odolnosti proti napadání agresivních látek. Výhodou malých částic je zaplnění prostor mezi zrna cementu a ve výsledku beton vykazuje hutnější charakter. Přídavek křemičitého úletu ovlivní příznivě trvanlivost betonu, zabraňuje karbonataci povrchu betonů a u čerstvého betonu vlivem koheze zlepšuje soudržnost. Svou elektrickou rezistivitou chrání beton výztuž před chloridy.

[29] [30] [31] [32]

5.1.4 Přírodní pucolány (P,Q)

Pucolány řadíme do skupiny křemičitých a hlinitokřemičitých hydraulických látek, které svou vazebnou schopnost po smíchání s vodou vykazují teprve přidáním aktivátoru, často hydroxidu vápenatého. Rozhodující vlastností pucolánů jako složek do cementů je právě jejich hydraulická aktivita.

Rozdělení pucolánů je následující:

- **Přírodní pucolány** – jsou to popely sopečného původu, které se vyznačují reaktivním SiO_2 ve formě vulkanického vysocekřemičitého skla. Tyto pucolány se upravují pálením provázejícím prudké chlazení a semletí na jemný prášek. V dnešní době se do přírodních pucolánů řadí také tufy, tufity a diatomitová zemina.
- **Kalcinované pucolány** – jsou to tepelně zpracované a aktivované hlíny a břidlice.

Produktem pucolánových reakcí vznikají amorfni C-S-H a C-S-A fáze. Pucolány vhodné pro použití do cementů musí mít vhodné složení a obsah aktivního SiO_2 alespoň 25%. [33] [4] [13]

Cementy s příměsí pucolánu se prokazují vyšší hustotou ve srovnání s portlandským cementem, což zapříčiňuje vysoký měrný povrch pucolánu s potřebou použití většího množství vody. Jejich výhodnou vlastností je odolnost vůči agresivním a síranovým vodám. [4]

5.1.5 Kalcinovaná břidlice (T)

Jako přísadu do cementu využíváme olejnatou kalcinovanou břidlici vyráběnou ve speciálních pecích při přibližné teplotě 800 °C. V závislosti na výrobních postupech a charakteru původního materiálu jsou v břidlici obsaženy slínkové fáze. Do cementu ji přidáváme kvůli svým výrazným hydraulickým a pucolánovým vlastnostem. [34]

5.1.6 Popílek

Popílek je hydraulicky aktivní složka využívaná hojně v cementářství. Je to produkt spalování hnědého a černého uhlí v tepelných elektrárnách. Jako létavý tuhý minerální zbytek je zachycován mechanickými odlučovači a elektrostatickým zařízením.

Popílek je křemičitý jemnozrnný prach vykazující pucolánové vlastnosti, jehož částice nedosahují více než 0,1 mm. Měrný povrch se u popílků pohybuje okolo

300 m²·kg⁻¹. Sklovité kuličky popílku mají hladký povrch s nažloutlou či našedlou sklovinou. V závislosti na teplotě spalování jsou dutá (tzv. cenosféry) a nebo jsou vyplněna menšími cenosférami tzv. plerosférami, popř. nepřiliš často to jsou plné sférické částice. Zrna vznikla utuhnutím taveniny. Hlavními krystalickými složkami popílků jsou křemen, mullit, magnezit a hematit. O jejich chemickém složení se dočteme v Tabulce 4

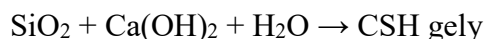
Tabulka 4 Průměrné chemické složení popílku [26]

Průměrné chem. složení	množství [%]
SiO ₂	40 - 45
CaO	5 - 15
Al ₂ O ₃	15 - 30
Fe ₂ O ₃	5 - 18
SO ₄ ²⁻	< 2

Pro popílky využívané v cementářství požadujeme, aby byly co nejméně proměnného charakteru. Jelikož je popílek odpad, může vykazovat proměnlivé chemické, mineralogické a granulometrické vlastnosti. Jejich jakost se odvíjí od druhu, kvality a jemnosti mletí uhlí, spalovacích poměrů nebo funkce odprašovacího zařízení. Popílek z černého uhlí má poněkud menší proměnlivost složení a je tedy jakostně příznivější pro použití do cementů. [4] [26] [35] [36] [37] [38]

Žádanou vlastností popílku pro účely pojiv je jeho pucolánová aktivita. Ta je vyjádřena schopností amorfního oxidu křemičitého reagovat za normálních teplot s vápnem za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých. Podobné sloučeniny vznikají

také při hydrataci portlandského cementu. Tato reakce sloužící pro zjišťování pojivových vlastností popílků je popsána níže:



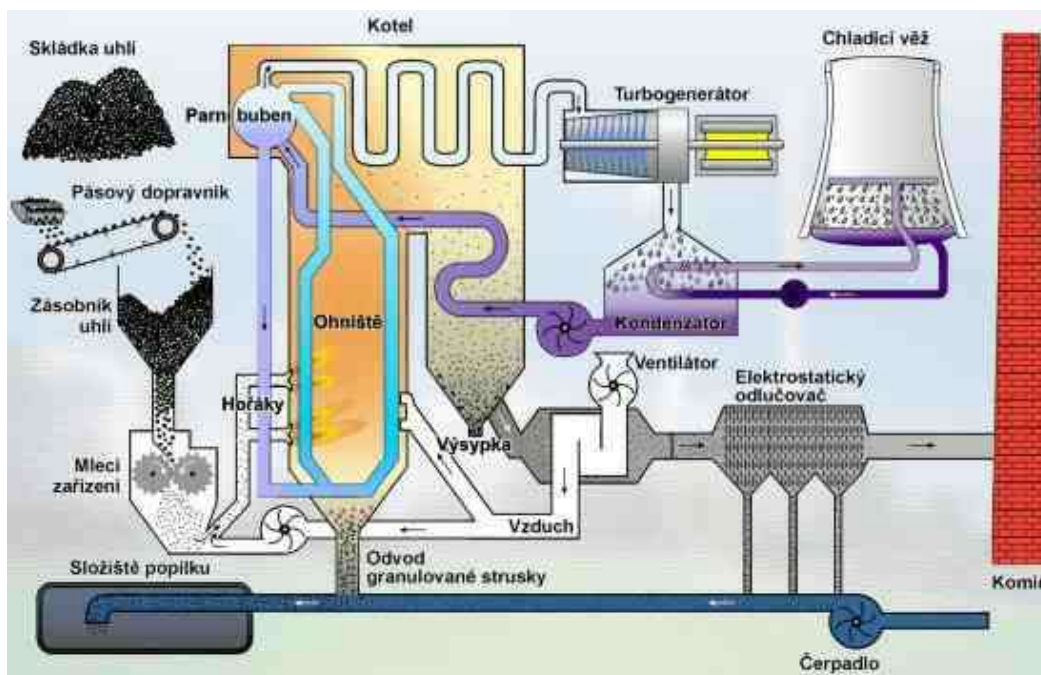
Mezi základní technické parametry patří nízká hodnota ztráty sušením (pod 1 %), ztráta žíháním (pod 4 %), minimální obsah oxidu křemičitého 40%, co možná nejnížší množství síranů (do 3 %) a chloridů. Hlídané je také množství radioaktivních nuklidů, jelikož uhlí a popílek z něho pocházející obsahuje stopy přírodních nuklidů typu uran-rádium, thoria a draslíku, které při spalování uhlí zůstávají radionuklidy zejména v popelech. Podle současných výzkumů by úroveň radiace obsažená v popílcích neměla být zdraví škodlivá. [35] [37] [38]

Důležitým dodržováním průkazných zkoušek a vhodným dávkováním se vyhneme snížením pevnosti a trvanlivosti. Nepřiměřenou dávkou popílku zvýšíme spotřebu záměsové vody, což by mohlo způsobit krvácení betonu a zvýšila by se taky propustnost betonové struktury při působení tlakové vody. Popílek je hojně užíván pro dosažení úspor ve výrobě vysokohodnotného betonu. Výhodná je kombinace s křemičitým úletem pro jeho reaktivitu, která kompenzuje nižší reaktivitu popílku. [24]

Popílek pozitivně ovlivňuje hutnost cementového tmele, ve vyváženém množství také odolnost povrchu betonu proti působení tlakových vod a snižuje riziko karbonatace povrchu betonu. [36]

Elektrárenský popílek

Elektrárenský popílek vzniká ze spalín uhlí v tepelných elektrárnách Obrázek 13 za vysokých teplot (1400 – 1600 °C). Vzhledem k vysokým teplotám obsahují tyto popílky větší množství skelné fáze než popílky fluidní. [39]



Obrázek 13 Klasické spalování paliv [40]

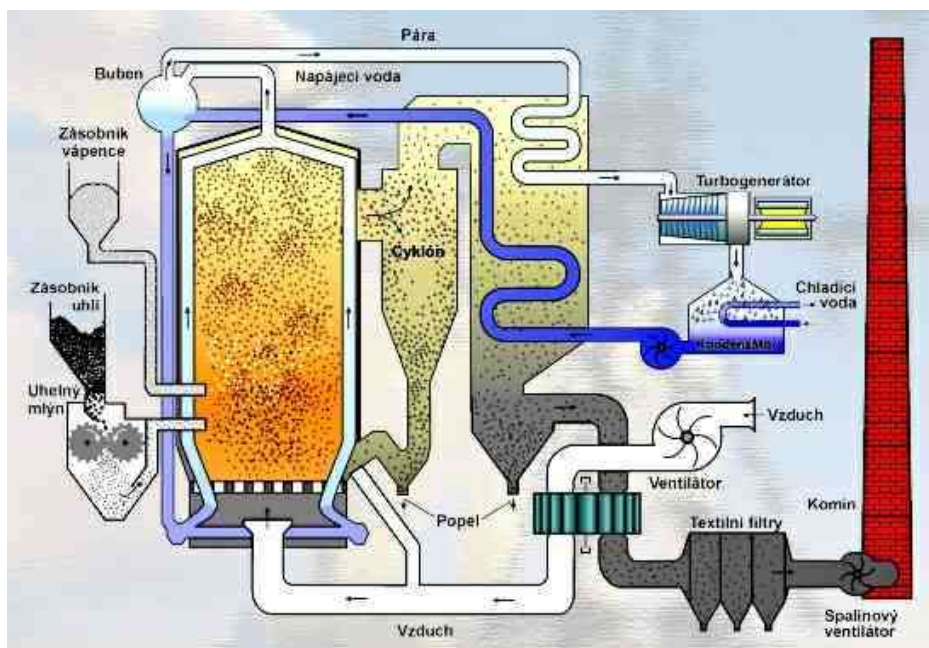
Popílek z fluidního způsobu spalování

Fluidní spalování

Fluidní spalování je jedna z nejučinnějších technologií snižování emisí v ovzduší.

Principem je přívod namletých paliv a vápence (pro odstranění SO_2) do fluidního kotle. Ve fluidním loži je nižší rovnoměrná teplota - asi $850\text{ }^\circ\text{C}$, která umožňuje dokonalejší vyhoření paliv a tím omezuje tvorbu oxidů dusíku a škodlivin unikajících do ovzduší. Vlivem vápence dosahujeme odsíření spalin až o 97 %.

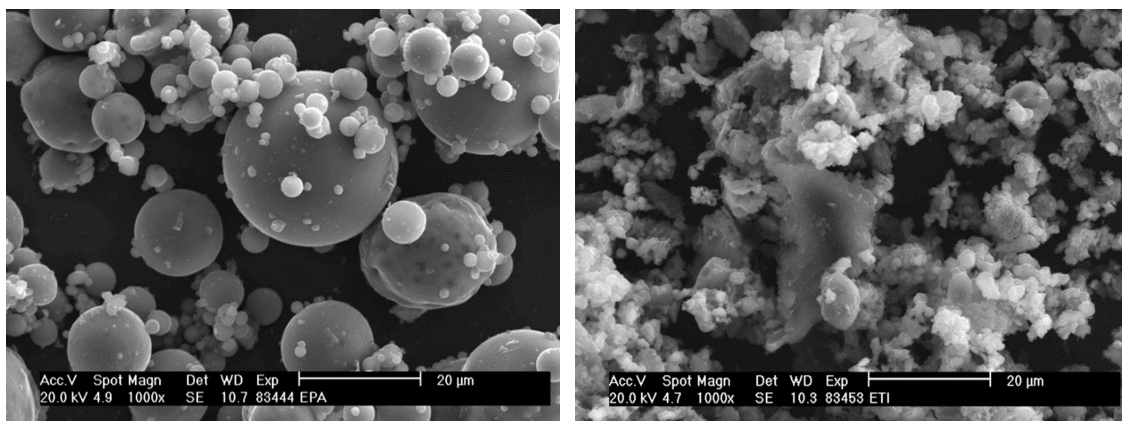
Během spalování dochází ke vzniku vedlejších produktů, mezi něž řadíme popílký zachycené v odlučovačích. Výsledný produkt fluidního procesu obsahuje směs palivového popela, nezreagovaného vápna, síranu vápenatého a produkty reakce vápna, popelovin a paliva, které nebylo spáleno. Oproti popílku z klasického spalování mají fluidní popílký méně taveniny. [35] [41]



Obrázek 14 Fluidní spalování paliv [40]

Fluidní popílek

Z celkového množství popílku se využívá pouze 20 %. Většina elektráren na území ČR využívá fluidní technologii spalování paliv. Fluidní popílek z důvodu nižší spalovací teploty, která nepřevyšuje teplotu bodu měknutí popela kvůli odsíření vápencem, má odlišné vlastnosti než popílky vzniklé v klasických kotlích. Kvůli přítomnosti měkce páleného vápna a vysokému obsahu SO_3 , které se projevuje vznikem ettringitu je využití fluidních popílků ve stavebnictví stále omezené. Dle normy ČSN EN 197 – 1 sírany nesmí být v cementu obsaženy v množství více než 3 – 4 % celkového množství v závislosti na druhu cementu. Na druhou stranu mají fluidní popílky podobné složení jako portlandské cementy, což by mohlo přinést jisté výhody a proto se hledají cesty pro jeho využití. [35] [41] [42]



Obrázek 15 Mikroskopicky znázorněný popílek z klasického spalování (vlevo) a popílek ze spalování fluidního (vpravo) [43]

Na mikroskopických snímcích (Obrázek 15) jsou pro srovnání znázorněny popílký z klasického spalování, které jsou charakteristické kulovitým tvarem zrn a minimálním obsahem vápna a síry. U fluidního popílku jsou viditelná zrna porézní s daleko vyšším množstvím síry a vápna. Mineralogické složení klasických popílků utváří amorfnní SiO_2 křemen, mullit, hematit a magnezit, narozdíl od fluidního popílku s obsahem hlinitokřemičité amorfnní fáze, křemene, anhydritu, vápence a volného vápna s absencí mullitu. [43]

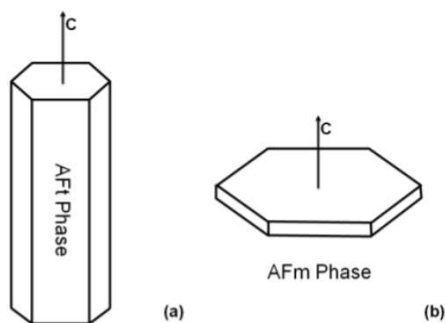
6 AFt fáze ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$)

Základní konstituční vzorec pro AFt fáze je formulován jako $[\text{Ca}_3 \cdot (\text{Al,Fe}) \cdot (\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, přičemž značení X symbolizuje záporné aniony nejčastěji v přítomnosti CO_3^{2-} , SO_4^{2-} a CrO_4^{2-} , x se nejčastěji pohybuje v rozmezí hodnot 0 – 2.

AFt (t – tri) fáze vznikají přibližně za stejných podmínek jako fáze AFm (m – mono), liší se podílem CaX ku $\text{C}_3(\text{A,F})$ a v drtivé většině nepřestávají být stabilní nad teplotou 90°C . Mají také menší výběr potencionálních aniontů, které by nahradily X. Mezi nejpodstatnější AFt fáze jednoznačně řadíme ettringit $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, který vzniká na počátku hydratace většiny portlandských cementů, ale vyskytuje se i jako přírodní minerál. Existují další AFt fáze, jejichž kationty bývají nahrazeny Ca^{2+} nebo Al^{3+} jako je to v případě dalšího významného zástupce, kterým je thaumasit $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, jehož Si^{4+} nahrazují hlinitý kation.

AFt fáze tvoří šestihránné prizmatické nebo jehlicovité krystalky (Obrázek 16). [44]

AFm fáze se svým reprezentativním vzorcem $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ spadá do skupiny hydratovaných hlinitanů vápenatých a jejich výskyt je častý zejména v hydratované cementové pastě. Od AFt fází jsou odlišeny především počtem hydratovaných síranů, na které jsou AFt fáze bohatší. Zástupci AFm fází jsou $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, hlinitoželezitý monosulfát $\text{C}_3(\text{AF}) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, karbonátový komplex $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nacházející se ve starých betonech, Friedlova sůl $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. [45] [1] [46]



Obrázek 16 Charakteristická morfologie krystalů a) AFt fází a b) AFm fází [47]

6.1 Thaumasit

Thaumasit $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ je tvořen vnějším napadením cementových výrobků síranovou korozí za nízkých teplot. Původní název minerál thaumasit vznikl z řeckého slova thaumazein, což znamená "být překvapen". Je bezbarvý nebo bílý až mírně nažloutlý a krystalizuje stejně jako ettringit v šesterečné soustavě.

Tento minerál se řadí do skupiny AFt fází společně s ettringitem. Jeho krystalická struktura obsahuje atomy křemíku, které jsou obklopeny osmistěny OH^- iontů. Thaumasit vzniká stejně jako ettringit vytvořením tuhého roztoku, kde jeho Si jsou nahrazeny Al.

I když thaumasit a ettringit mají velmi podobné krystalové struktury, srovnání jejich elastických vlastností ukazuje, že thaumasit je tužší než ettringit v důsledku nižšího množství molekul vody v jeho struktuře. [48] [49] [50]

6.2 Ettringit

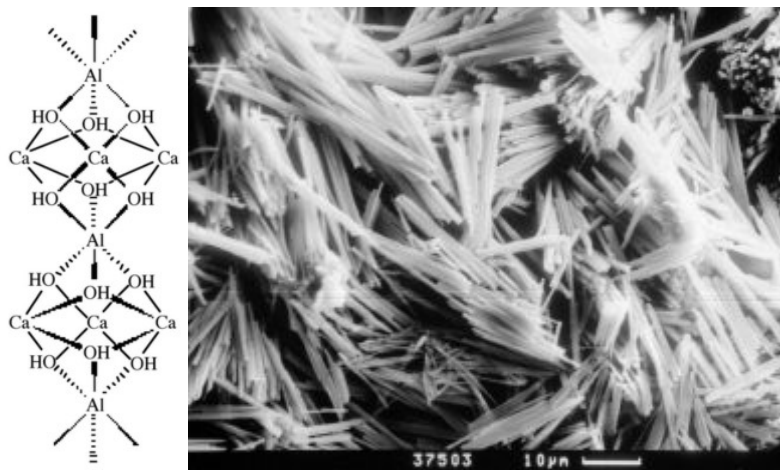
Ettringit $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ nebo v cementářské chemii zkráceně $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ je mineralogický název pro kalcium sulfoaluminát nacházející se v betonech vyráběných z portlandského cementu.

6.2.1 Chemické a fyzikální vlastnosti ettringitu

Ettringit se řadí mezi hydratované sulfáty. Jeho barva bývá tradičně bílá až nažloutlá se skelným leskem, ve výbrusu je bezbarvá. Dle Mohsovy stupnice tvrdosti patří mezi měkčí minerály s hodnotou 2 – 2,5 z celkových 10 a dobře se štěpí. Ettringit se vyskytuje ve tvaru sloupců, jehliček, vláken a vějířkovitých agregátů (Obrázek 17). Krystalizuje v šesterečné soustavě. Krystalky jsou malé a prizmatické obvykle bez koncových ploch. Tyto sloupkovité jehličky dosahují délek přibližně 20 – 30 μm , přičemž jejich průměr se pohybuje okolo 2 až 4 μm . Je snadno rozpustitelný ve zředěných kyselinách, částečně se dá rozložit vodou za vzniku alkalického roztoku. Ettringit je vysoce vodnatý a jeho odolnost proti teplotám je nízká. Má nesmírnou krystalizační rychlost. Vznik tohoto minerálu je doprovázen objemovým vzrůstem o až 270 %. Dehydratace ettringitu počíná při teplotě 60 °C.

Ettringit svůj název získal po místě Ettringen nacházející se v Německu.

[51] [52] [53] [1]

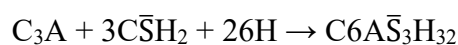


Obrázek 17 Ettringitové sloupkovité krystalky jsou složeny z osmistěnu hliníku, čtyřstěnu kyslíku a osmisměrného vápníku. Koordinační oblast jednotlivých vápníků obsahuje vodu a sulfátové ionty. [51]
[54]

6.2.2 Vznik ettringitu

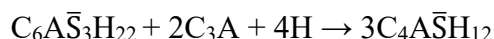
Zdroje síranu vápenatého např. v podobě sádrovce jsou do portlandského cementu přidávány záměrně za účelem snížení rychlosti hydratační reakce a tím i předčasného tuhnutí, pro zlepšení vývoje pevností a snížení smršťování vlivem sušení. V portlandském cementu se nacházejí složky obsahující sulfáty a hlinitany. Sádra a další sulfátové složky reagují s hlinitany vápenatými v cementu (C_3A) a dochází k tvorbě ettringitu během prvních několika hodin od smíchání cementu s vodou. Drtivá většina síranů obsažených v cementu je využita pro tvorbu ettringitu na úplném počátku hydratace. V této fázi je ettringit rovnoměrně dispergován v cementové pastě v mikrometrických částech. Pokud je přídavek sádrovce dostatečný, vzniká ettringit, při neadekvátním množství vzniká monosulfát. [55] [56] [1] [4]

V důsledku přítomnosti ettringitu dochází k posunu počátku doby tuhnutí až o hodiny. Je to způsobeno podílem ettringitu a velikostí jeho malých krystalků, které se snaží přemostovat prostor mezi slínkovými částicemi. Oddálený počátek tuhnutí umožňuje delší zpracovatelnost a přispívá k nárůstu pevností během tuhnutí. Expanze ettringitu během tuhnutí se využívá ke snížení smrštění betonů. Takto vzniklý ettringit nazýváme tzv. primární a je tedy žádoucí složkou hydratace cementu. Jeho vznik je popsán rovnicí níže:



Množství vytvořeného primárního ettringitu závisí na reaktivitě C_3A a na koncentraci síranových inotů v roztoku. Od toho se odvíjí i velikost vzniklých ettringitových krystalů a jejich schopnosti přemostění. [4] [56]

O několik dní později dojde k vyčerpání obsahu volných síranů a primární ettringit se samovolně přemění na monosulfát $3C_4A\bar{S}H_{12}$, který si zachovává svou stabilitu. Tento proces je uveden níže:



Pokud je zatvrdlý cementový tmel vystaven síranovým vodám, vzniká v pórovitém systému v důsledku reakce síranových iontů a C_3A sekundární ettringit. Jeho tenké krystaly protáhlého tvaru postupně vyplňují prostor, což se projevuje nabýváním hutnosti materiálu a zvýšením pevnosti. Tento proces doprovází také zvyšování krystalizačního tlaku v mikrostruktuře a vede ke vzniku trhlinek. Vzniklé destrukce jsou viditelné po několika měsících až rocích. [55] [56] [1] [57]

Jestliže cement neobsahuje opravdu velké množství síranů, tvorba sekundární ettringitu doprovázená destrukcí struktury se vyskytuje jen u materiálů, které byly vystaveny teplotě nad 70 °C. Bylo zjištěno, že pomalé uvolňování síranů obsažených ve slínkách by mohlo mít podobný účinek jako je tomu u betonů vystavených zmiňované teplotě. U některých materiálů je vysoká teplota zapříčiněna hydratací, změnami vlhkostí, přítomností většího množství alkálií a alkalicko-křemičitou reakcí či nevhodným vodním součinitelem. Riziku sekundárního ettringitu často podléhají prefabrikované a předpjaté betonové konstrukce zrající za zvýšených teplot až 100 °C a masivní konstrukce vlivem hydratace. Je známo že minerál alit vykazuje velké hydratační teplo, proto bychom měli redukovat v tomto případě jeho množství. [57] [55] [58]

Rychlost a konečný rozsah expanze ettringitu závisí na chemické povaze materiálu, mikrostruktuře ettringitu vytvářející tlak a mikrostruktuře materiálu reagující na tato namáhání. [57]

6.2.3 Syntéza ettringitu z yeelimitu

Yeelimit byl poprvé syntetizován na konci 60. let minulého století. Je známý pod složením $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, zkráceně $C_4A_3\bar{S}$. Charakterizuje se kubickou krystalovou soustavou a je transparentní, bezbarvý s bílými pruhy. [59] [60]

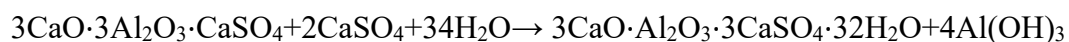
Jeho název yeelimit nese po izraelském městě Har Yé'elim, kde byl nalezen. Občas je také nazýván tzv. Kleinův komplex, který mu zůstal po Alexandru Kleinovi, zabývajícím se výrobou rozpínavých kalciumsulfoaluminátových (CSA) cementů oblíbených v Číně pro jejich ekologické a technické výhody. V Evropě pro nedostatek norem týkajících se neportlandských slínek je jejich použití omezené. [59] [61]

CSA cementy vyráběné z bauxitu, vápence a síranu vápenatého mají hned několik přínosů pro životní prostředí. Mezi ně patří velmi nízké množství CaO ve slínku či snížený obsah CO₂ uvolněného kalcinací CaCO₃. Výroba tohoto cementu probíhá za teplot okolo 1200°C, tedy nižších než je u portlandského slínku, což vede k úspoře paliva potřebného v peci a redukci emisí CO₂ až o 35 %. Také drobivost CSA slínku je daleko větší než u slínku portlandského a tím se snižuje spotřeba energie pro mletí. Pro výrobu CSA cementů je využit široký rozsah vedlejších průmyslových produktů (popílek, struska, kyselina fosforečná, fluidní ložový popel a další). [59] [61] [62]

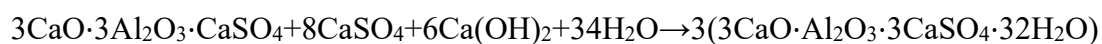
Yeelimit je v CSA cementech obsažen v množství více než 50 % hm. Hojně se nachází také v sulfobelitických cementech. [61]

Yeelimit reaguje s vodou za vzniku monosulfoaluminátu a hydroxidu hlinitého. Pokud je při této reakci přítomný i sádrovec, yeelimit hydratuje za vzniku hydroxidu hlinitého a ettringitu.

Hydratace yeelimitu za vzniku ettringitu a hydroxidu hlinitého:



Vzniklý hydroxid hlinitý urychluje hydrataci yeelimitu a tvoří tuhý roztok Afm fáze a později také ettringit. Reakce je popsána níže:



[59]

Bylo zjištěno, že pokud molární poměr síranu vápenatého ku yeelimitu je větší než 2, první reakce neprobíhá. Navzdory tomu tyto poznatky vyvrací jiné výsledky zabývající se reaktivitou yeelimitu s vodou i bez přítomnosti síranů. Jiní vědci dokládají přítomnost vzniku pouze AFt a AFm fází. [61]

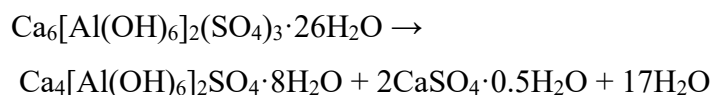
6.2.4 Stabilita Ettringitu a její dosavadní průzkum

Ettringit jako produkt počátku hydratace běžných portlandských cementů je znám už více než 100 let a poslední dobou jsou jeho vlastnosti pozorovány řadou studií. Byly zaznamenány jisté pochybnosti o jeho stabilitě v pokročilejší době po jeho vzniku.

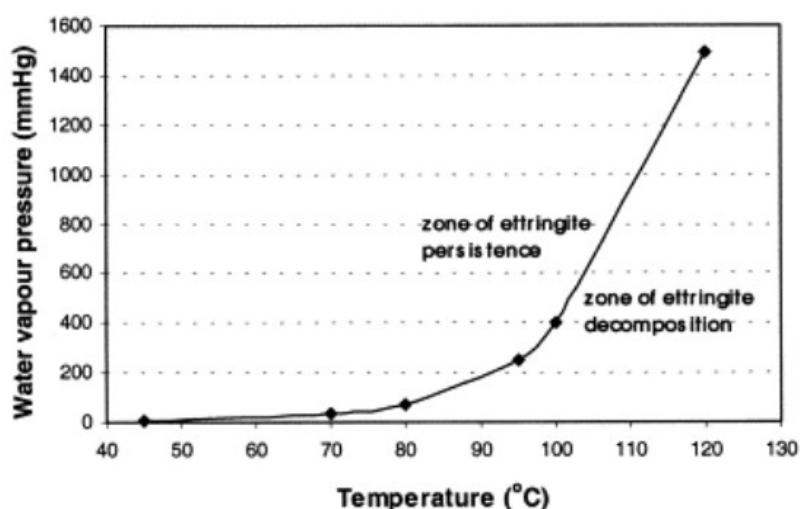
Aby došlo k ettringitovému rozpínání a tím k nestabilitě ettringitu, musí být splněny dvě podmínky. První z nich je, že vnitřní teplota materiálu by měla být vyšší než 70 °C po dostatečně dlouhou dobu. V závislosti na množství obsažených sulfátů v cementové pastě může být vnitřní nestabilita ettringitu posunuta až na teplotu 90 °C. Také při návratu

do běžné teploty by měl být materiál v mokřém či vlhkém prostředí. Expanze se většinou projevuje až po měsících a její proces trvá v rozmezí 1 až 2 roky. Pokud se materiál vyskytuje ve vlhkém prostředí může trvat i déle. Za tímto tvrzením stojí Taylor. [57]

K teplotnímu rozkladu ettringitu v přítomnosti vodní fáze dochází dle výzkumu Halla rychle při teplotě 114 °C a tlaku 1,63 barů za vzniku monosulfátu a bassanitu. Teplotní roztažnost ettringitu ze 70 °C do 110 °C dosahuje hodnoty až $42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [63]. Rovnice rozkladu je popsána takto:



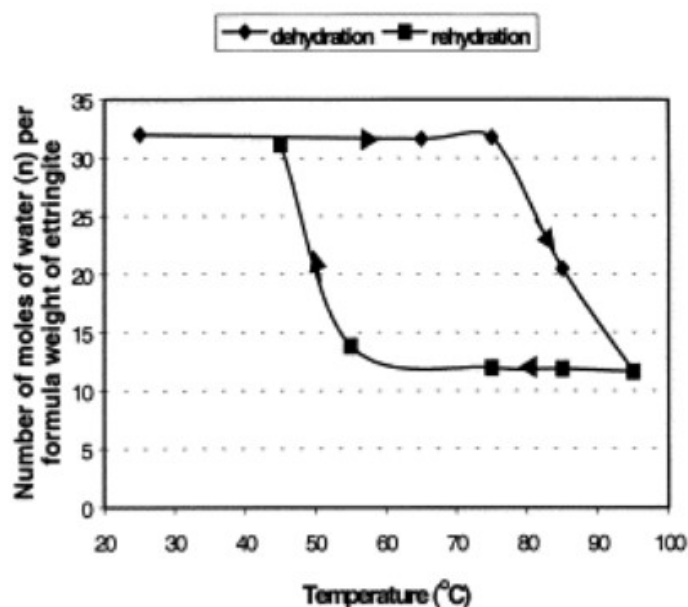
Tato reakce byla reverzibilní, navrácení ettringitu proběhlo v nízkých teplotách. Na uvedené teplotě rozkladu 114 °C se shoduje také Zhou. Před dosažením teplotní hranice 114 °C se ettringit rozkládá na meta-ettringit. Zhou tedy souhlasí s Hallem, že při vyšších teplotách nastává zlom a vznikají nové amorfni a krystalické fáze. Z krystalických jsou to obvykle AFm sírany a hemihydrát síranu vápenatého. Počátek rozkladu ettringitu jako funkce teploty a tlaku vodní páry je zobrazena na Obrázku 18. [64] [65]



Obrázek 18 Závislost rozkladu ettringitu na teplotě a tlaku vodní páry, kde horní část je zónou stability ettringitu a pod ní se nachází zóna rozkladu ettringitu [65]

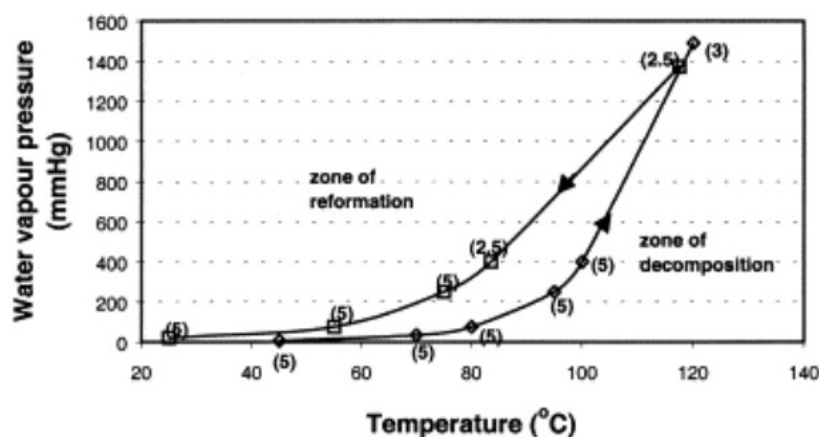
Vzhledem k patrným odlišnostem v minerální povaze produktů rozkladu se Zhou zaměřil na zkoumání bodu rozkladu zaměřil podrobněji. Uzavřel proto na 24 hodin vzorek ettringitu s malým množstvím vody a postupně zahříval. Nedošlo k rozkladu při teplotě 114 °C, ale k úplnému rozkladu na směs hemihydrátu, sádry a amorfni složky při teplotě 120 °C. Při ochlazení na 115 °C došlo k částečnému obnovení ettringitu s přítomností hemihydrátu a téměř kompletní reformace ettringitu byla k pozorování při

snížení teploty na 110 °C. Touto studií zároveň zkoumali možnost vratnosti ettringitu do zpětné fáze (Obrázek 19). [65]



Obrázek 19 Závislost teploty a množství molů vody znázorňující vratnost rozkladu ettringitu (klesající křivka znázorňuje dehydrataci, kterou střídá křivka rehydratace) [65]

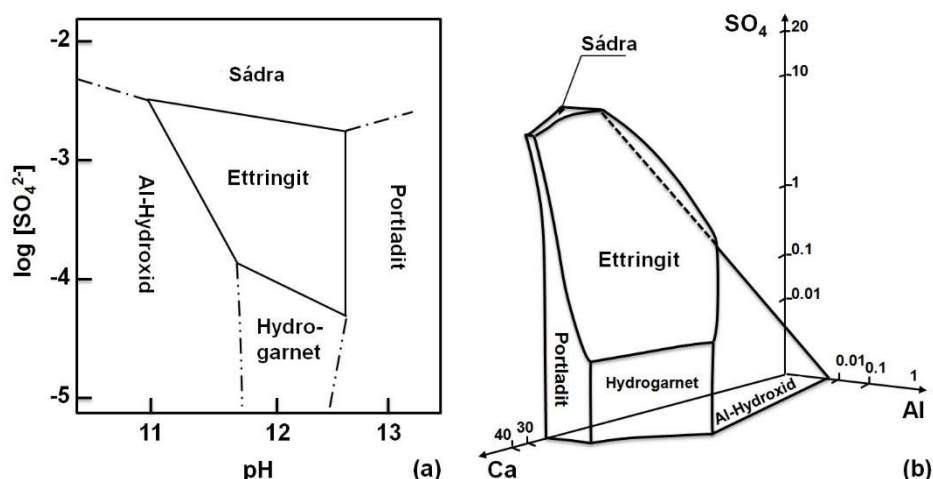
Závěrem Zhouovy práce je hysterezní křivka znázorňující rozklad a zpětné navrácení ettringitu (Obrázek 20). V levé části diagramu je zobrazena zóna stabilního ettringitu. Pokud dojde k rozkladu na meta-ettringit, reforma proběhne právě v této zóně. Vpravo je zóna nestability ettringitu a po jeho dekompozici návrat neprobíhá spontánně. Mezi těmito zónami se nachází tzv. hysterezní smyčka, což je oblast existence ettringitu, kde se při jeho dekompozici znovu vytvoří.



Obrázek 20 Křivka rozkladu ettringitu závislého na teplotě a tlaku vodní páry zobrazuje zónu reformace nalevo, zónu rozkladu napravo a oblast existence ettringitu [65]

Četné výzkumy se zaměřovaly na stabilitu ettringitu v čtyřsložkovém systému $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Podle schématu znázorňujícího tento systém (Obrázek 21), jenž

zřídil Hampson a Bailey, při vysokých síranových koncentracích je sádra stabilní, ale pokud se koncentrace síranu snižuje, pak se stává stabilní fází ettringit. [64] [47]



Obrázek 21 a) Stabilita ettringitu v zásaditém prostředí, b) trojrozměrné zobrazení systému $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ [47]

Vepřek a Šatava prováděli výzkum stability ettringitu v nasycené vodní páře, přičemž určili teplotu rozkladu přibližně při 125 °C. V roce 1985 se Ghorab zabýval stabilitou ettringitu v závislosti na rozpustnosti ve vodě při 30 °C, 60 °C a 100 °C. Výsledkem studie bylo zjištění, že ettringit je stálý při míhání ve vodě při 60 °C a při 100 °C došlo k rozpadu ettringitu na monosulfát již po jedné hodině. Dále také prokázali, že nedochází k rozkladu ettringitu vystaveného nasycené vodní páře po dobu 8 hodin při teplotě 110 °C. [66]

Metha popsal stabilitu ettringitu v podmínkách suchého prostředí, vlhkého a v autoklávovacích podmínkách. Lieber uvedl, že ettringit je stále stabilní ve vodě při teplotě 90 °C. Ogawa a Roy při zkoumání termální stability ettringitu uvedli, že stupeň hydratace $\text{C}_4\text{A}_4\text{S}$ a množství ettringitu jsou ve vzájemném vztahu. Z jejich výzkumu vyplývá, že ettringit se rozpadl při teplotách 130 °C až 150 °C v rozmezí 690 až 4 140 kPa v deionizované vodě za vzniku monosulfátu. [67]

Někteří výzkumníci (Sylla, Kalousek a Adam nebo Fu s kolektivem) se domnívají, že stabilita ettringitu v cementových systémech může souviset s teplotou ošetřování, ale i hydratací portlandského cementu. Bylo zjištěno, že během tepelného ošetřování mohou být síranové a hlinitanové iony adsorbovány C-S-H gely. Aplikace vysokých ošetřovacích teplot ničí ettringit. [66]

Podle Hrdiny zabývajícího se syntetickou přípravou ettringitu došlo po 180 dnech od hydratace k jeho rozkladu na kalcit, sádrovec a gibbsit a tím zpochybnil termodynamickou stabilitu ettringitu uloženého v laboratorním prostředí. [68]

Jeden z posledních experimentů provedla Jana Mokrá, která se zabývala termodynamickou stabilitou ettringitu. Výsledkem její práce bylo zjištění, že při hydrataci yeelimitového slínku exponovaného nasycené vodní páře došlo k částečné přeměně ettringitu na monosulfát. V suchém prostředí však vzniká ettringit a později i metaettringit. Zkoumání stability ettringitu bylo provedeno také způsobem adiční reakce mezi hydroxidem vápenatým a síranem hlinitým. [69]

II. Experimentální část

Cíl práce

Cílem bakalářské práce je sledování termodynamické stability ettringitu za různých vlhkostních podmínek. Navazuje se tak na výsledky předchozího výzkumu, zabývajícího se sledováním fázového složení vzorků ettringitu při expozici v laboratorním a ve vodním prostředí jednak za nízké a jednak za zvýšené teploty. Předkládaná práce představuje pokračování tohoto výzkumu, a zabývá se dlouhodobým sledováním fázového složení ettringitu za výše uvedených podmínek.

1 Metodika práce

Ettringit představuje vysoce vodnatý minerál, přičemž vedle menší části vody hydroxylové je většina jeho vody molekulární, která je jen velmi volně vázána. Vzhledem k této skutečnosti a vzhledem k nízké teplotě počátku jeho rozkladu lze vyslovit předpoklad, že při dlouhodobé expozici ettringitu v suchém prostředí může docházet k jeho postupnému rozkladu vlivem evaporace molekulární vody.

Jak z uvedeného vyplývá, je stabilita ettringitu za normálních podmínek determinována dvěma vnějšími parametry, a to teplotou a vlhkostí daného prostředí. Jelikož synergický účinek těchto dvou proměnných není dosud dostatečně prozkoumán, zabývá se předkládaná práce vlivem společného působení rozdílné teploty a vlhkosti expozičního prostředí. Vzorky ettringitu, připravené na bázi hydratovaného yeelimitu, byly za tímto účelem exponovány jednak v prostředí laboratorním a jednak v prostředí nasycené vodní páry za laboratorní teploty 20°C. Následně bylo sledováno mineralogické složení takto exponovaných vzorků metodami RTG-difrakční analýzy a termické analýzy.

2 Postup práce

Pro výpal yeelimitu, $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$, byla použita tříložková směs, sestávající z vápence p.a., vysokoprocentního sádrovce p.a. a korundu p.a, dávkovaná v poměru 38,44 % vápence + 39,21 % korundu + 22,35 % sádrovce.

Suroviny byly po vysušení do konstantní hmotnosti a odvážení na laboratorních vahách společně s acetonem převedeny na suspenzi v planetovém mlýnku. Vzniklý

surovinový kal byl následně vysušen a laboratorně vypálen režimem 1200 °C/3 hodiny ve třech šaržích, značených vzorek Y0, vzorek Y1 a vzorek Y2.

Jednotlivé šarže byly s vodním součinitelem $w = 0,3$ rozmíchány na pasty a zaformovány do mikrotrámečků rozměrů 10×10×30 mm. Po odformování byly vzorky uloženy v laboratorním prostředí a v prostředí nasycené vodní páry při laboratorní teplotě 20°C.

Po předem zvolených termínech byly hydratované vzorky odebírány k RTG-difrakční a termické analýze. Před analýzou byly vzorky rozdruženy v achátové misce, následně byla přerušena jejich hydratace trojnásobnou izopropanolovou vypírkou a závěrem byly uloženy pro zamezení přístupu vzduchu v ZIP sáčkách.

3 Suroviny a přístroje použité při experimentu

3.1 Použité suroviny

Pro výrobu vzorků, jejichž výrobní postup je popsán výše, byly použity tyto suroviny:

- CaCO_3 – čistota 99,9 %, obsah chloridů 0,05 %, obsah síranů 0,05 %
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PREGIPS – průmyslový sádrovec, výrobce Precheza a.s., čistota 98,6 %
- Al_2O_3 – korund – čistota 100 %

3.2 Použité přístroje

Během experimentu byly používány tyto přístroje:

- Váhy KERN KB, váživost $600 \pm 0,01$ g
- Laboratorní sušárna BINDER ED APT line II
- Planetový mlýn FRITSCH Pulverisette 6 s mléčími tělesy
- Laboratorní pec CLASIC 2018 S CLARE 4.0
- Mlýn McCrone Micronising Mill
- Difraktometr XRD Panalytical s katodou Cu-K α
- TDA/8DTA851 – měřicí přístroj DTA od výrobce Mettler Toledo

4 Vyhodnocení výsledků:

4.1 RTG-difrakční analýza

V rentgenogramech vzorků hydratovaných yeelimitových slínek byly identifikovány tyto minerály:

Yeelimit (Y), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ($d_{hkl} = 3,76, 2,65, 2,166 \text{ \AA}$)

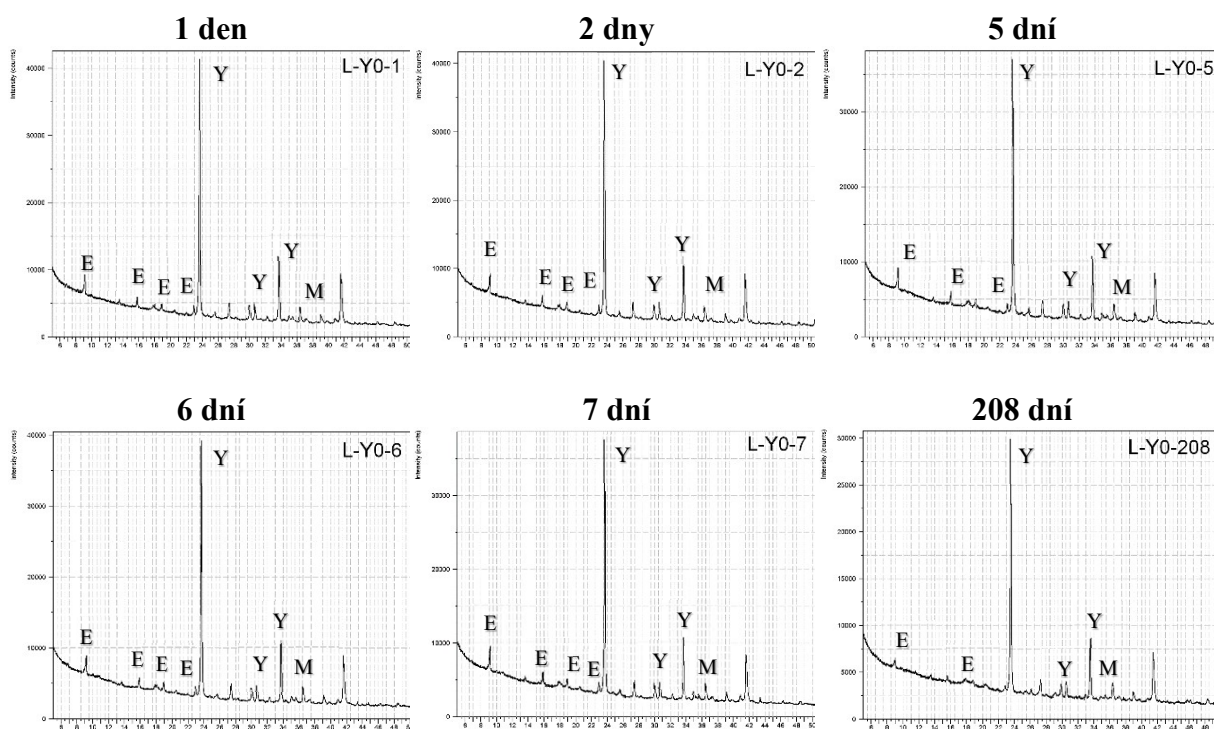
Ettringit (E), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 9,8, 5,7, 4,9, 4,67, 3,87 \text{ \AA}$)

Monosulfát (M), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d_{hkl} = 8,92, 4,46, 3,99, 2,87, 2,73 \text{ \AA}$)

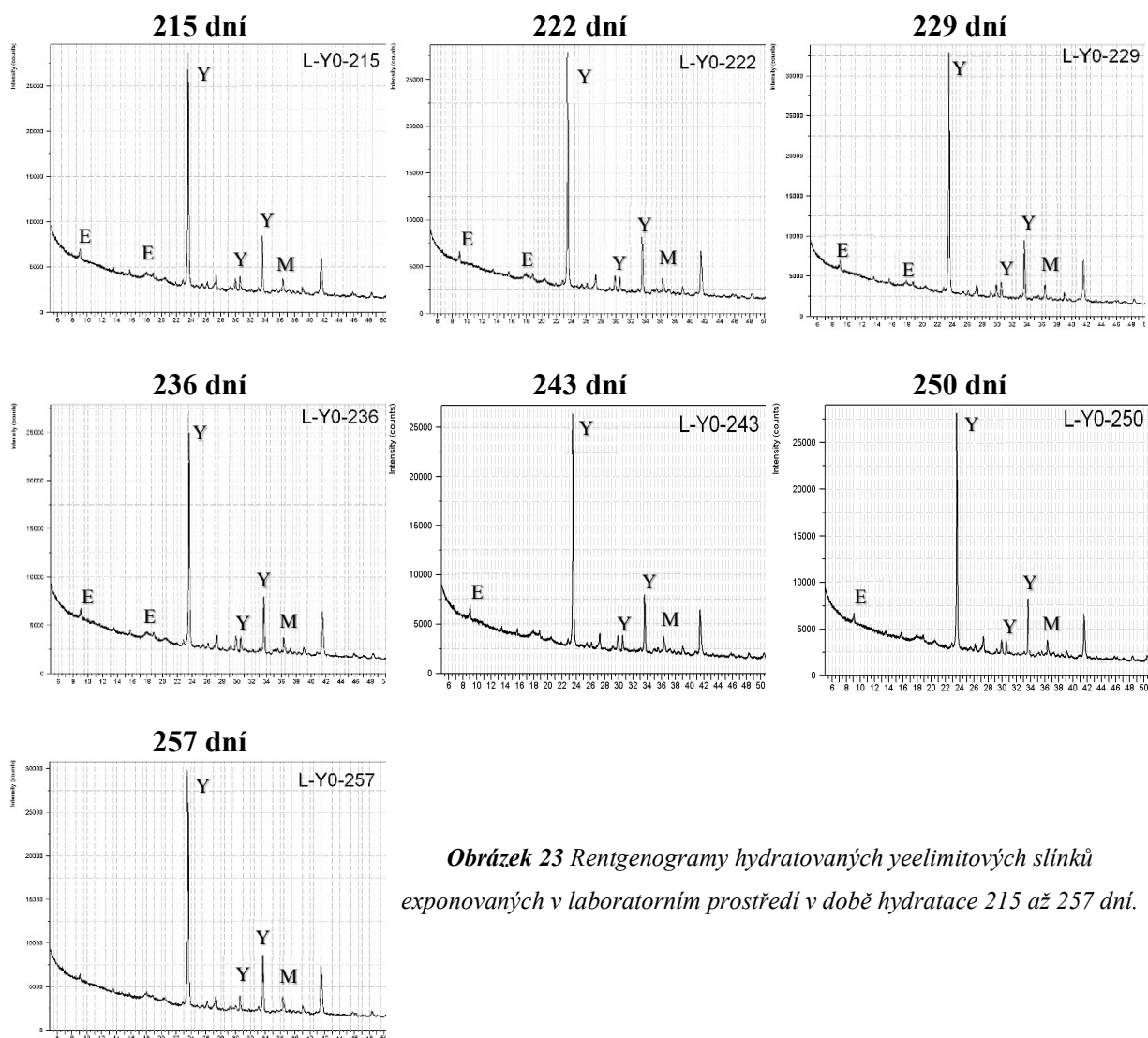
Mimo uvedené se ve vzorcích sporadicky vyskytovala rezidua minerálů z původních surovin, která byla bez vlivu na pozorované procesy při expozici hydratovaných yeelimitových slínek ve zvolených prostředích.

Laboratorní prostředí

Rentgenogramy vzorků hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí jsou patrné na obr. 22 a 23. Pro ilustraci probíhajícího vlivu doby expozice jsou úvodem přidány rentgenogramy v době expozice 1 až 7 dnů, převzaté z předchozí části výzkumu.



Obrázek 22 Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 1 až 7 a 208 dní.

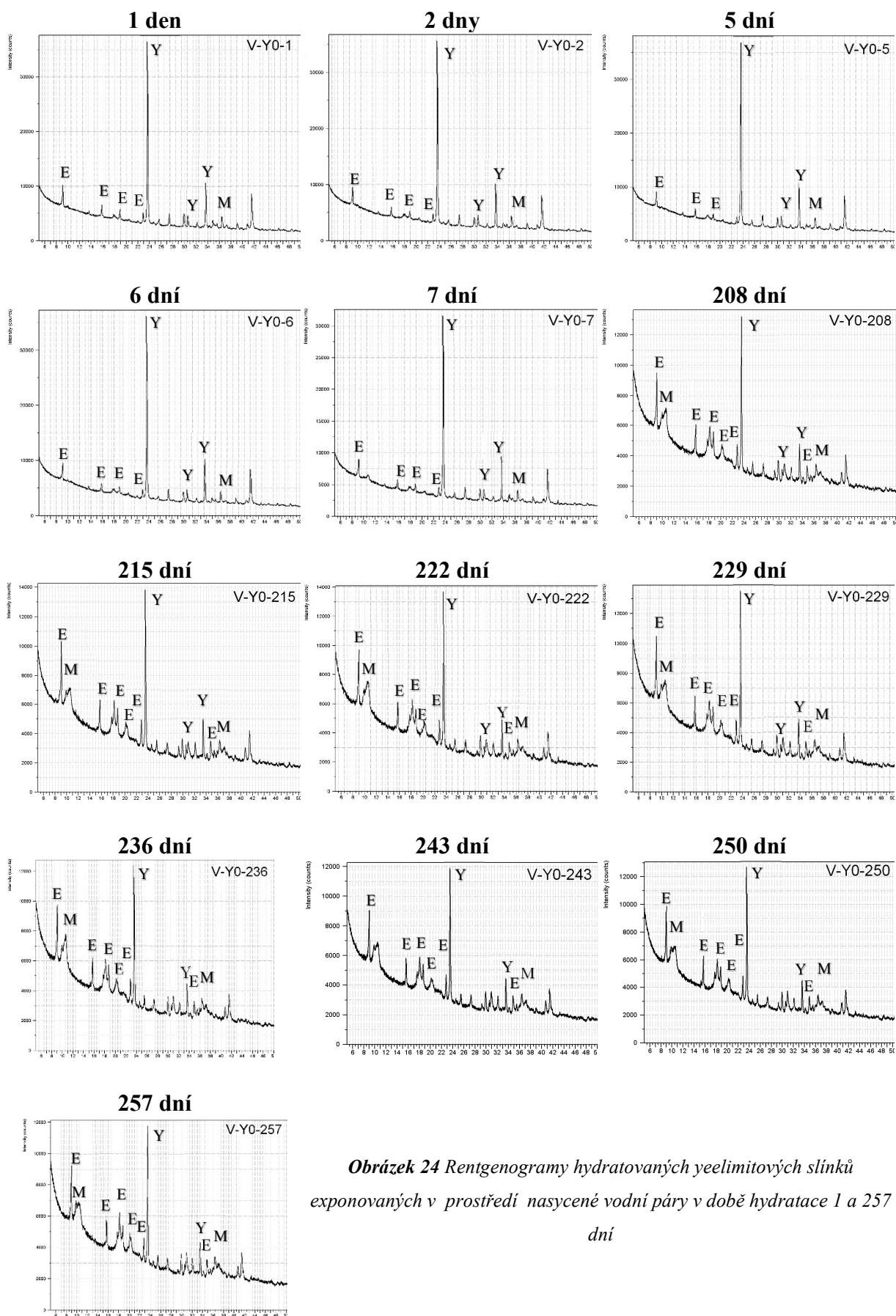


Obrázek 23 Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 215 až 257 dní.

Z rentgenogramů je zřejmé, že s dobou expozice v laboratorním prostředí dochází ke snižování obsahu ettringitu. Jelikož ve vzorku nevzniká monosulfát, je reálný předpoklad, že vlivem uložení v suchém prostředí dochází k postupné ztrátě volně vázané molekulární vody a pozvolné transformaci ettringitu na rentgenamorfni metaettringit.

Prostředí nasycené vodní parou

Rentgenogramy vzorků hydratovaných yeelimitových slínek exponovaných prostředí nasycené vodní páry jsou patrné na Obrázku 24. Pro ilustraci probíhajícího vlivu doby expozice jsou úvodem přidány rentgenogramy v době expozice 1 až 7 dnů, převzaté z předchozí části výzkumu.

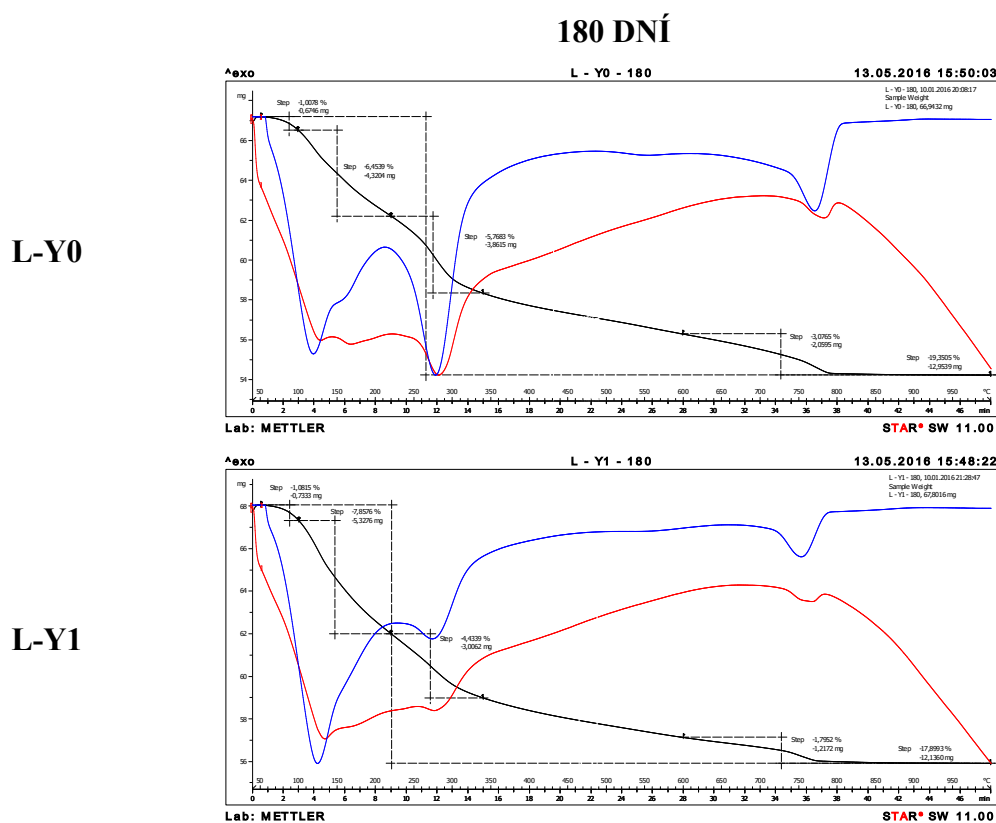


Obrázek 24 Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínek
 exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 1 a 257
 dní

Ve srovnání s raným obdobím expozice je při dlouhodobém uložení zřejmý nárůst obsahu ettringitu. Současně je od cca 7. dne expozice patrná tvorba monosulfátu jako nové hydratační zplodiny. Při dlouhodobém uložení jsou však rozdíly v obsahu ettringitu a monosulfátu již jen zcela nevýrazné.

4.2 Termická analýza

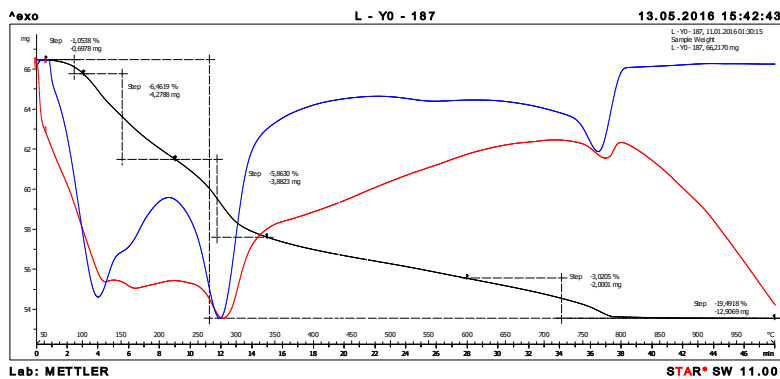
Termogramy vzorků exponovaných v laboratorním prostředí jsou uvedeny na Obrázku 25 až 30 a vzorků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry na Obrázku 33 až 37. Na základě průběhu čáry termogravimetrické byl u vzorků exponovaných v laboratorním prostředí kvantifikován obsah ettringitu, viz tab. 5 a graf na Obrázku 31, a současně poměr vody molekulární a vody hydroxylové, viz Tabulka 6 a graf na Obrázku 32.



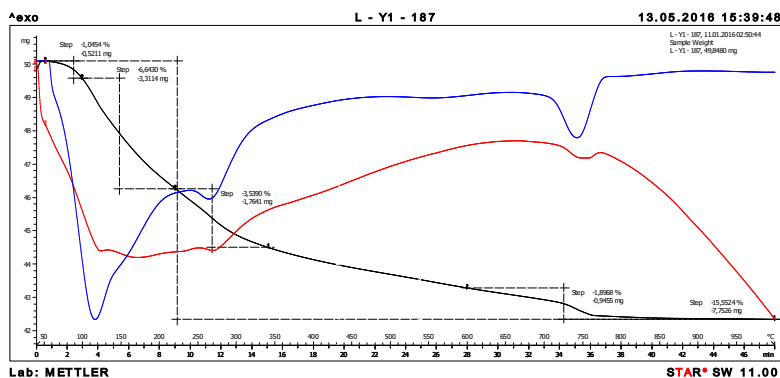
Obrázek 25 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 180 dní.

187 DNÍ

L-Y0

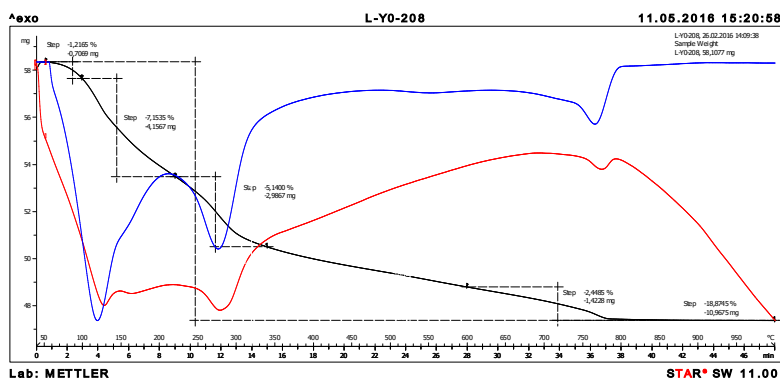


L-Y1

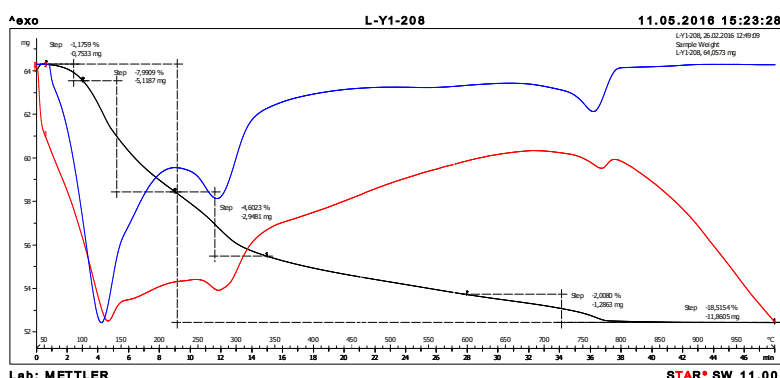


208 DNÍ

L-Y0



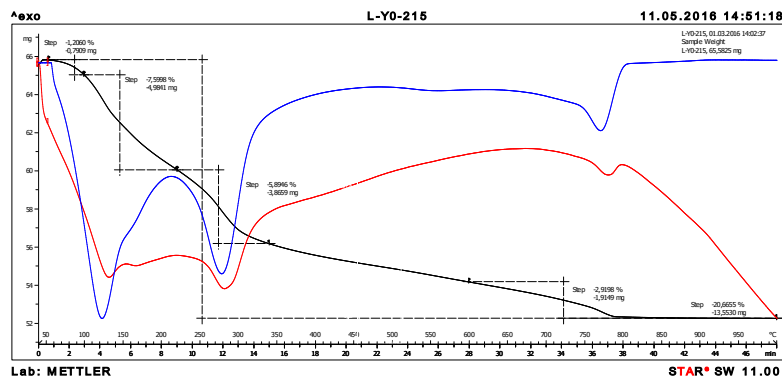
L-Y1



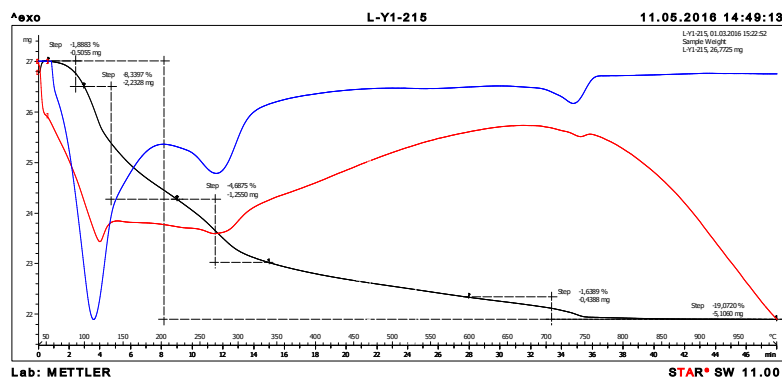
Obrázek 26 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 187 a 208 dní.

215 DNÍ

L-Y0

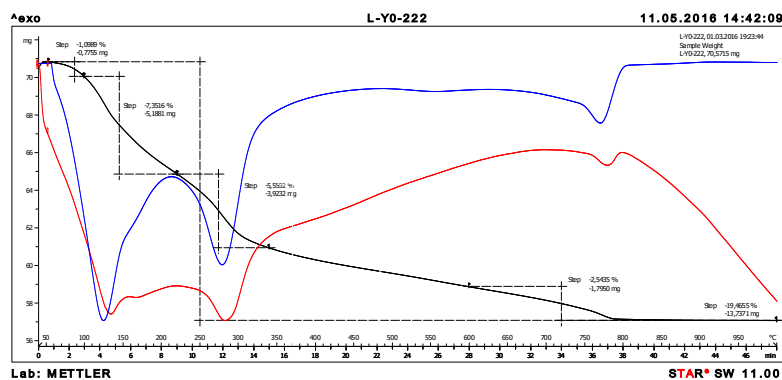


L-Y1

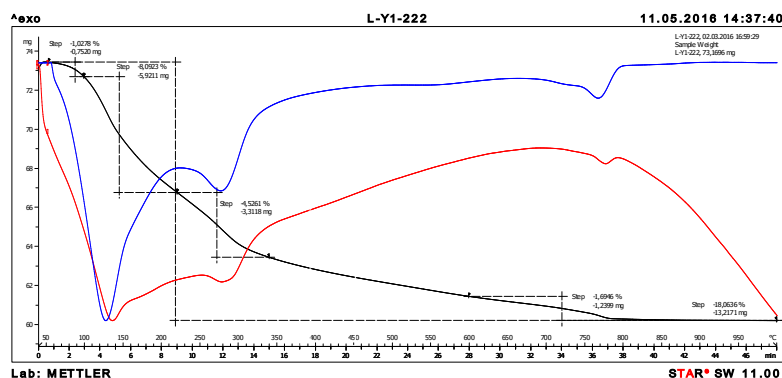


222 DNÍ

L-Y0



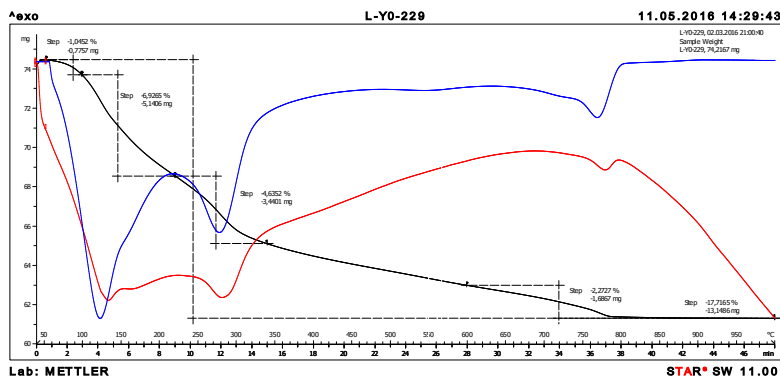
L-Y1



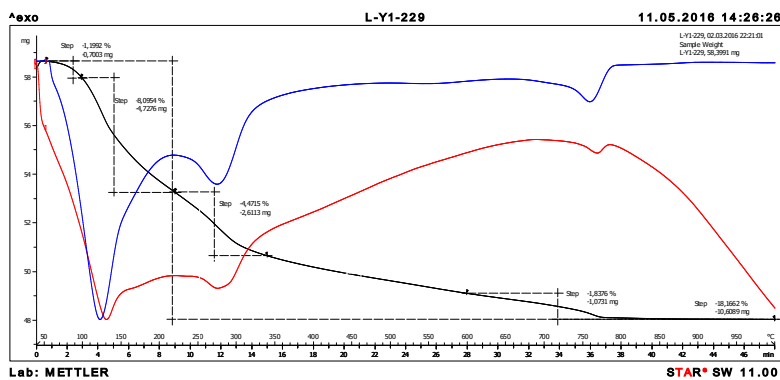
Obrázek 27 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 215 a 222 dní.

229 DNÍ

L-Y0

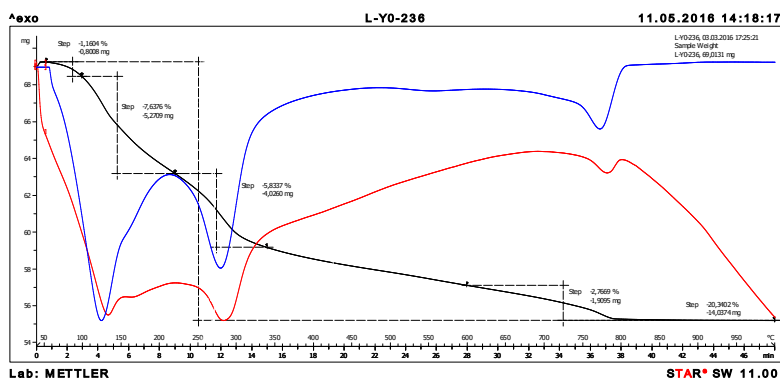


L-Y1

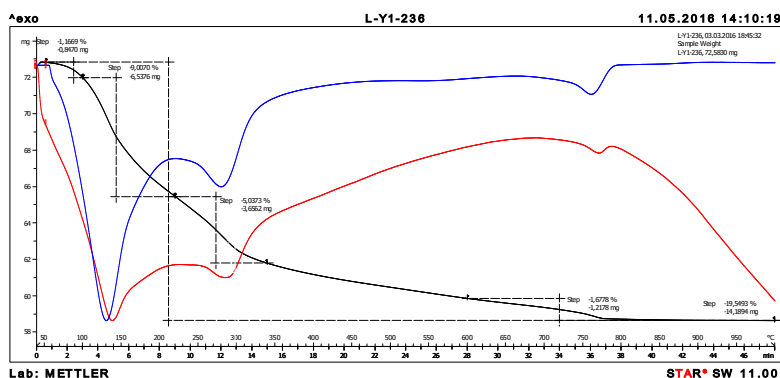


236 DNÍ

L-Y0



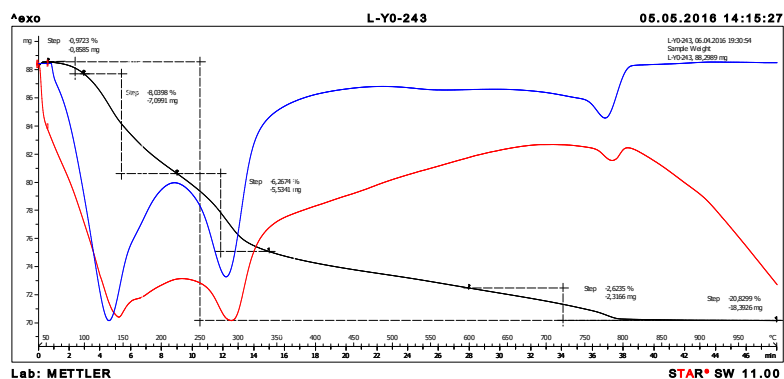
L-Y1



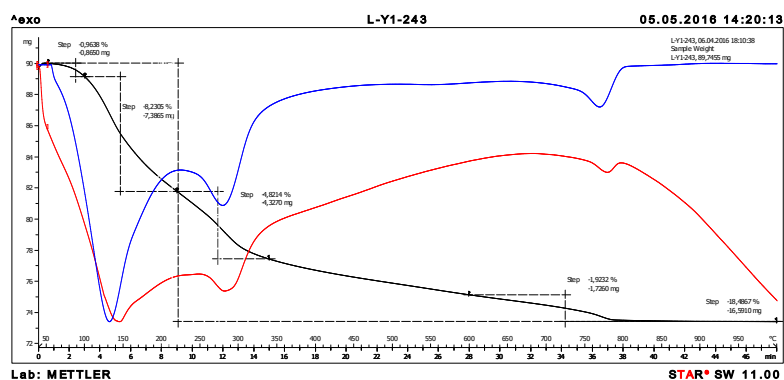
Obrázek 28 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 229 a 236 dní.

243 DNÍ

L-Y0

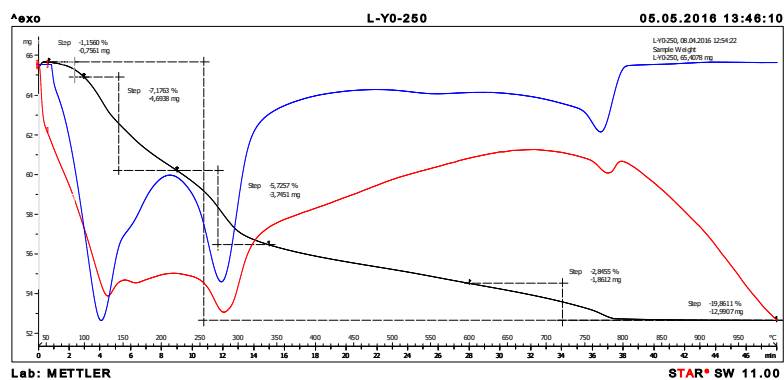


L-Y1

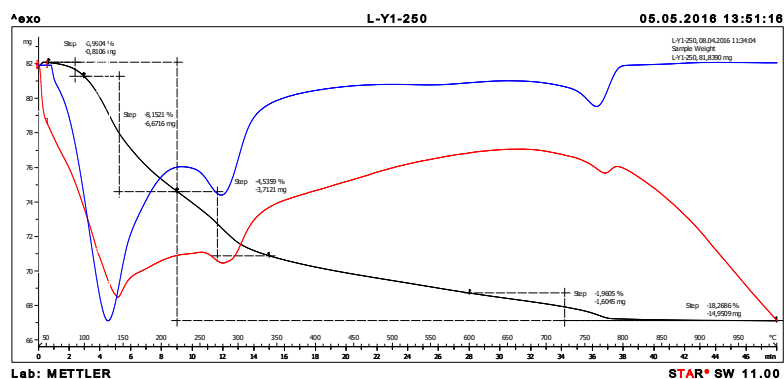


250 DNÍ

L-Y0



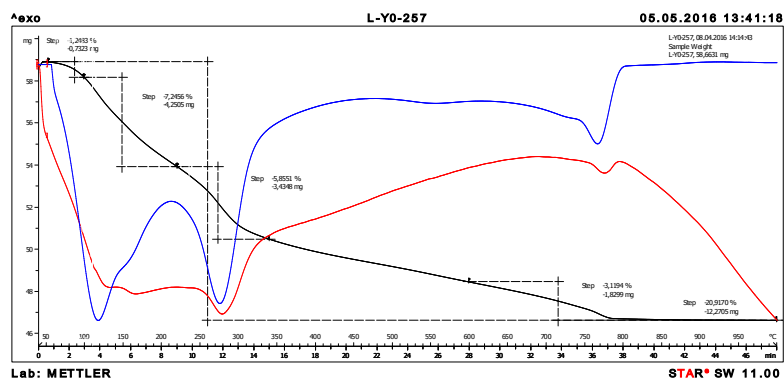
L-Y1



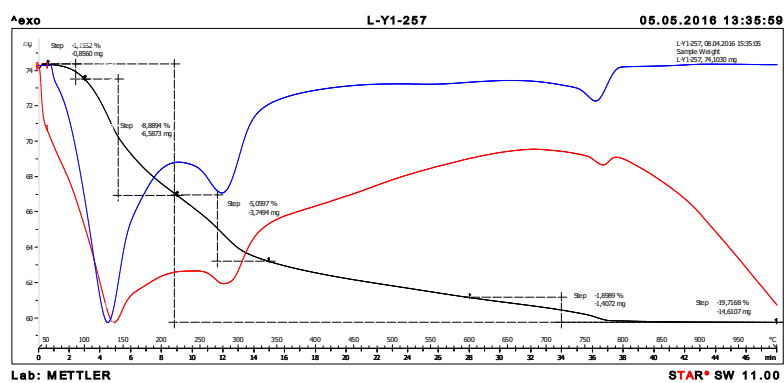
Obrázek 29 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 243 a 250 dní.

257 DNÍ

L-Y0



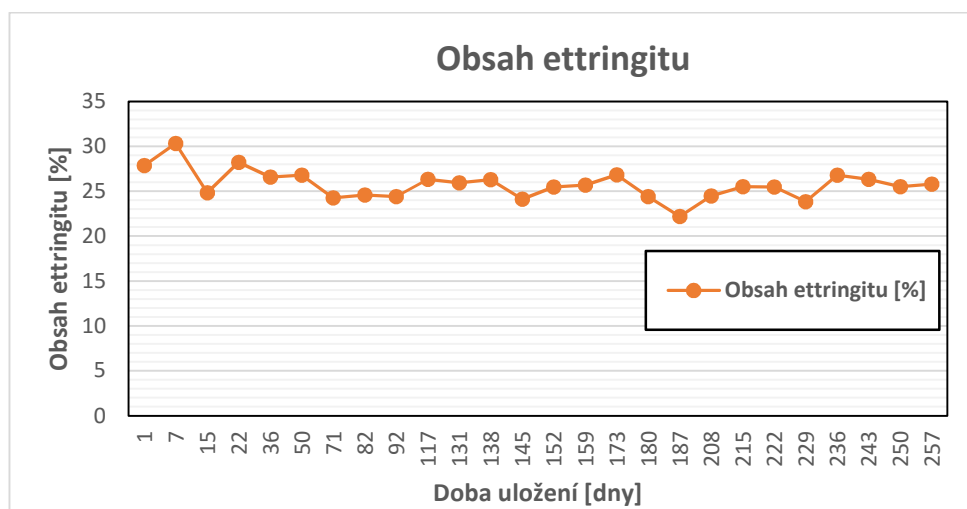
L-Y1



Obrázek 30 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 257 dní.

Tabulka 5 Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v laboratorním prostředí

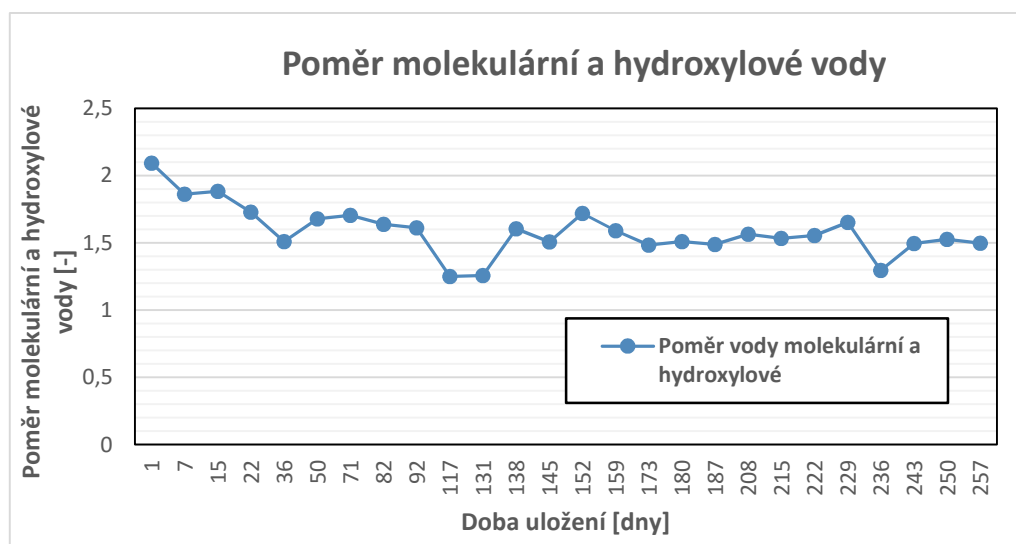
Doba uložení [dny]	Obsah ettringitu [%]	Doba uložení [dny]	Obsah ettringitu [%]	Doba uložení [dny]	Obsah ettringitu [%]
1	27,85	117	26,33	208	24,48
7	30,32	131	25,93	215	25,5
15	24,83	138	26,29	222	25,47
22	28,21	145	24,11	229	23,82
36	26,57	152	25,48	236	26,8
50	26,79	159	25,69	243	26,31
71	24,26	173	26,82	250	25,51
82	24,59	180	24,4	257	25,81
92	24,41	187	22,2	-	-



Obrázek 31 Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v laboratorním prostředí

Tabulka 6 Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v laboratorním prostředí

Doba uložení [dny]	Poměr vody molekulární a hydroxylové [-]	Doba uložení [dny]	Poměr vody molekulární a hydroxylové [-]	Doba uložení [dny]	Poměr vody molekulární a hydroxylové [-]
1	2,093	117	1,249	1,564	1,564
7	1,862	131	1,257	1,534	1,534
15	1,883	138	1,605	1,555	1,555
22	1,729	145	1,507	1,652	1,652
36	1,509	152	1,718	1,296	1,296
50	1,678	159	1,591	1,495	1,495
71	1,705	173	1,483	1,525	1,525
82	1,637	180	1,510	1,497	1,497
92	1,611	187	1,489	-	-



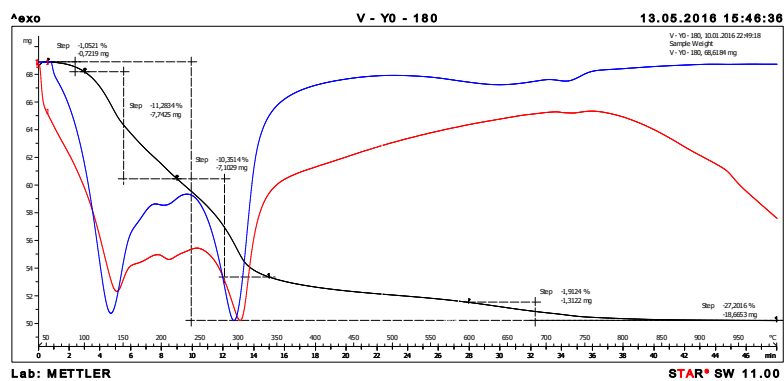
Obrázek 32 Poměr molekulární vody ve strukturních dutinách ettringitu ku vodě hydroxylové

Z výše uvedených tabulárních výsledků a grafických závislostí je zřejmé, že při expozici hydratovaného yeelimitového slínku v laboratorním prostředí se obsah ettringitu s dobou uložení nezvyšuje, naopak je pozorován jeho určitý pokles. Z grafu časové závislosti poměru vody molekulární ku vodě hydroxylové je dále zřejmé, že obsah volně vázané vody molekulární v důsledku její evaporace postupně klesá.

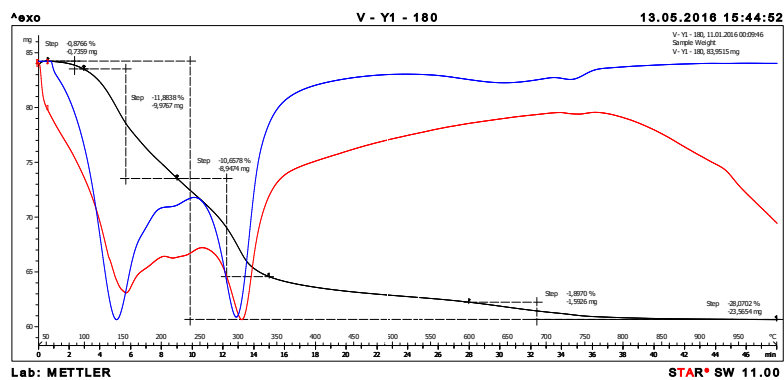
Termogramy vzorků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry jsou uvedeny na Obrázku 33 až 37. Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu při expozici vzorků v tomto prostředí je uveden v Tabulce 7 a v grafu na Obrázku 38.

180 DNÍ

V-Y0

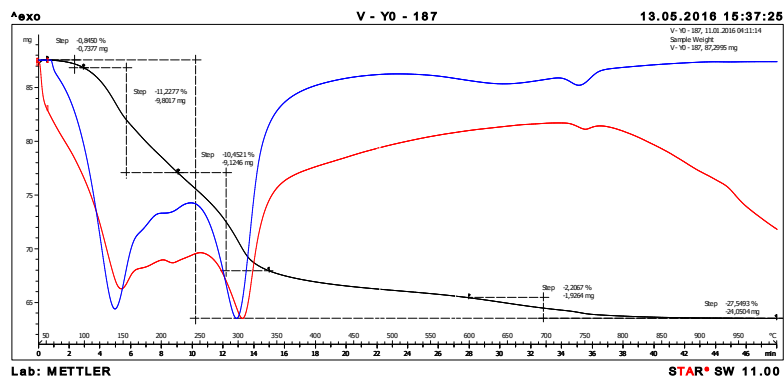


V-Y1

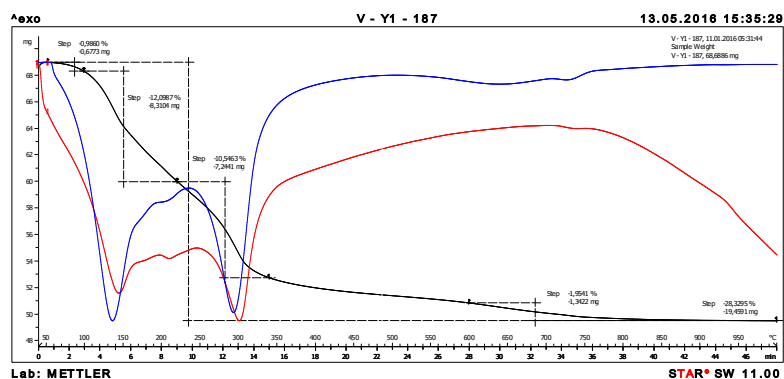


187 DNÍ

V-Y0



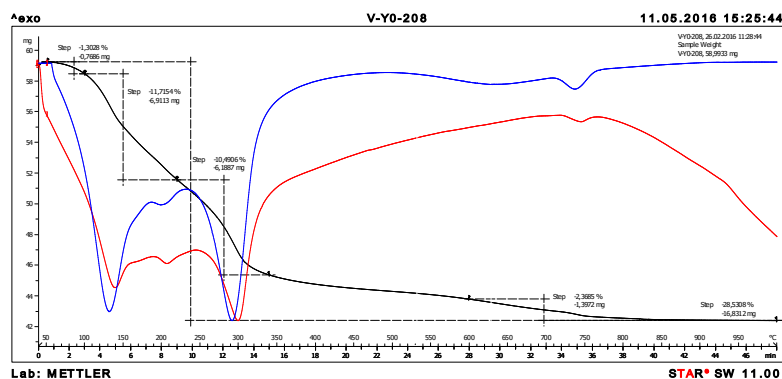
V-Y1



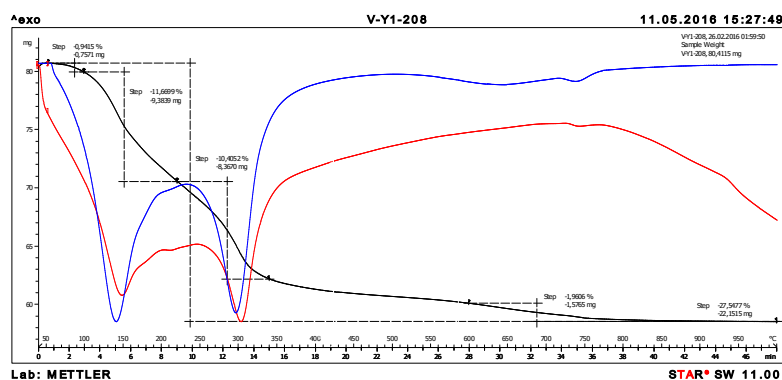
Obrázek 33 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 180 a 187 dní

208 DNÍ

V-Y0

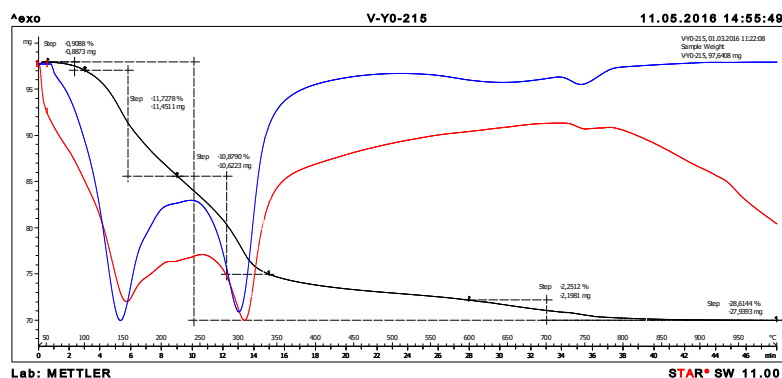


V-Y1

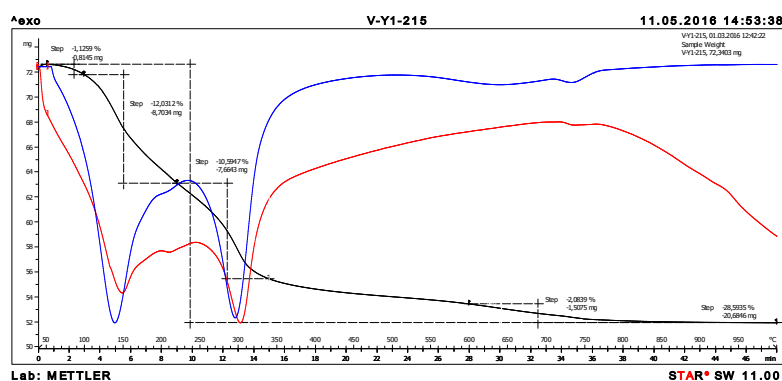


215 DNÍ

V-Y0



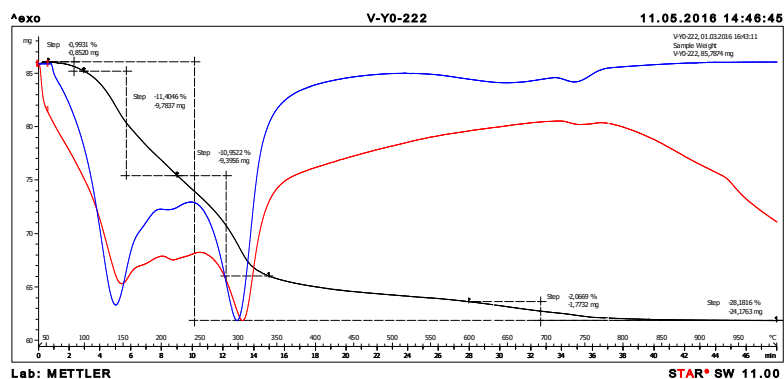
V-Y1



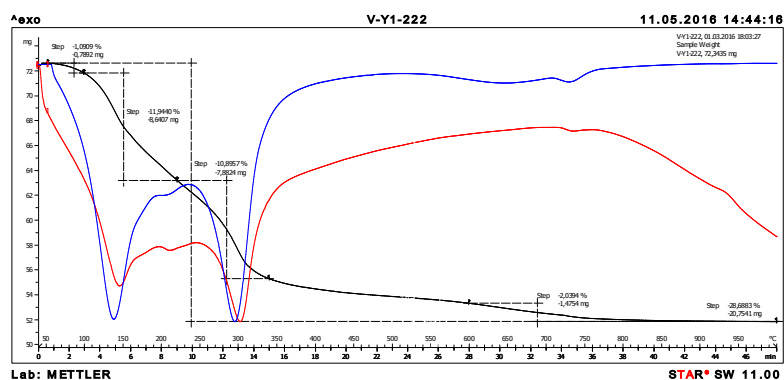
Obrázek 34 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 208 a 215 dní

222 DNÍ

V-Y0

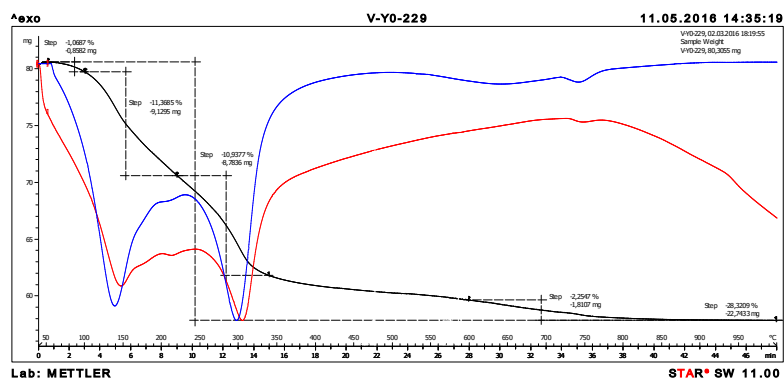


V-Y1

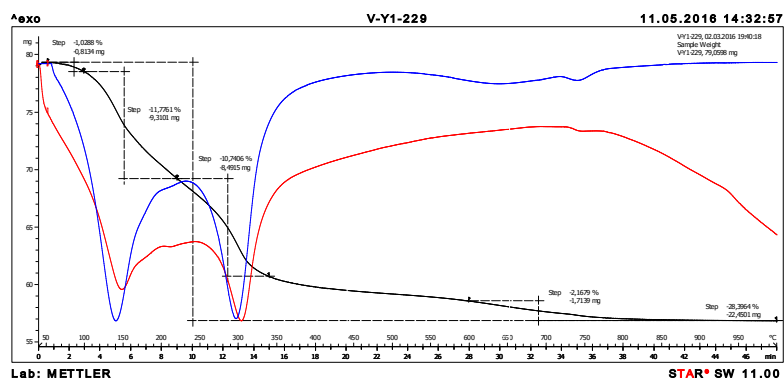


229 DNÍ

V-Y0



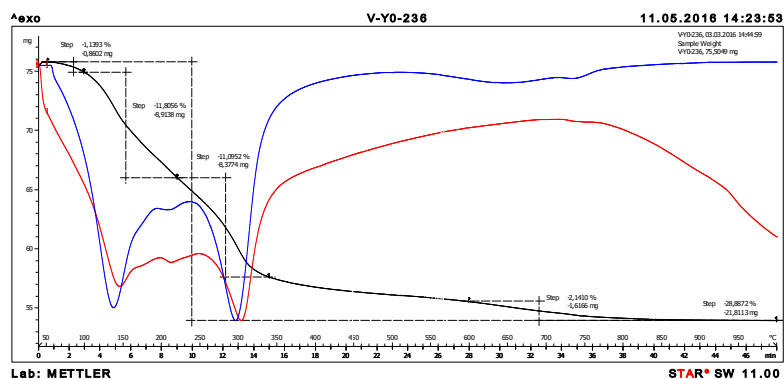
V-Y1



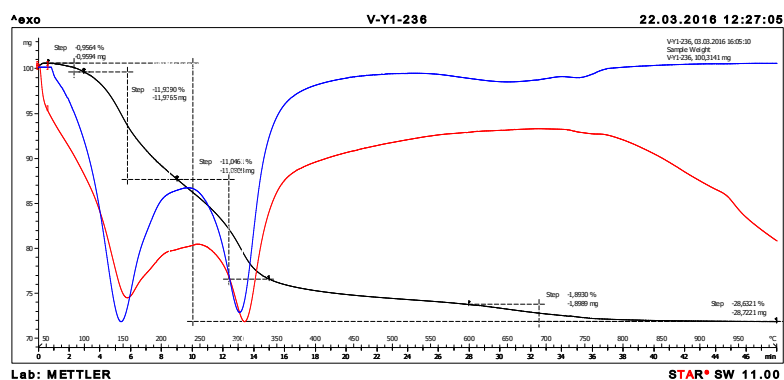
Obrázek 35 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 222 a 229 dní.

236 DNÍ

V-Y0

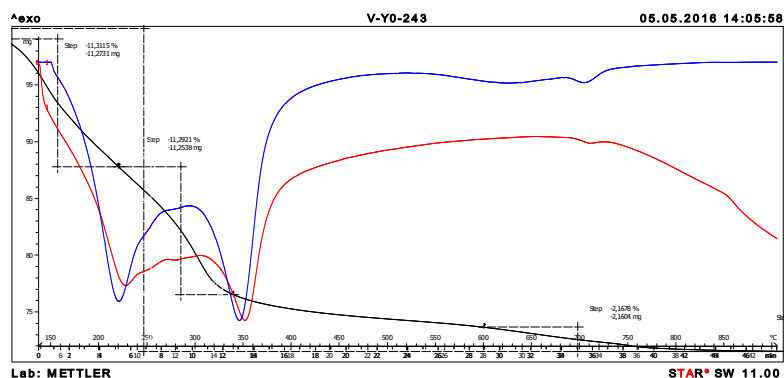


V-Y1

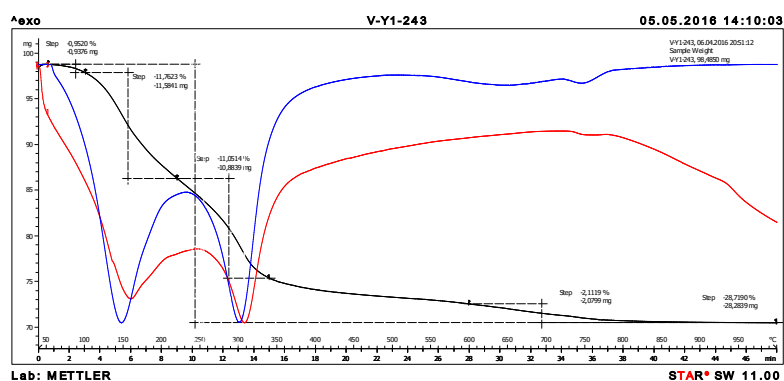


243 DNÍ

V-Y0



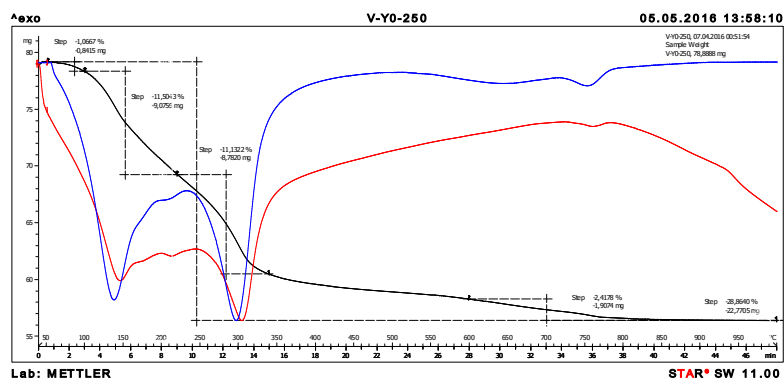
V-Y1



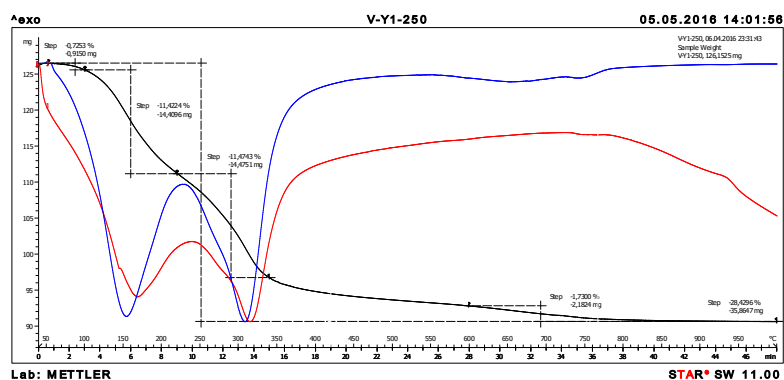
Obrázek 36 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 236 a 243 dní

250 DNÍ

V-Y0

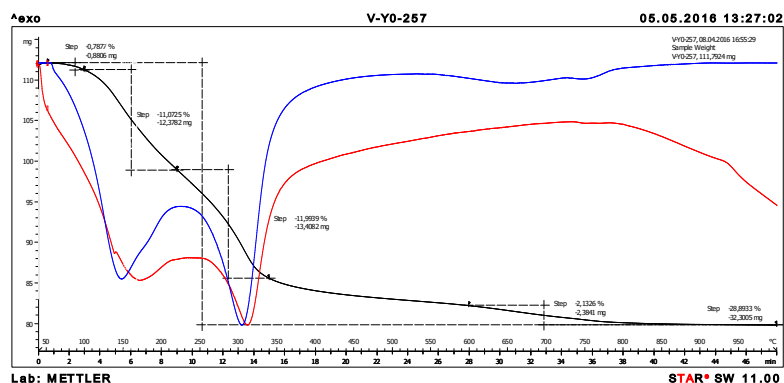


V-Y1

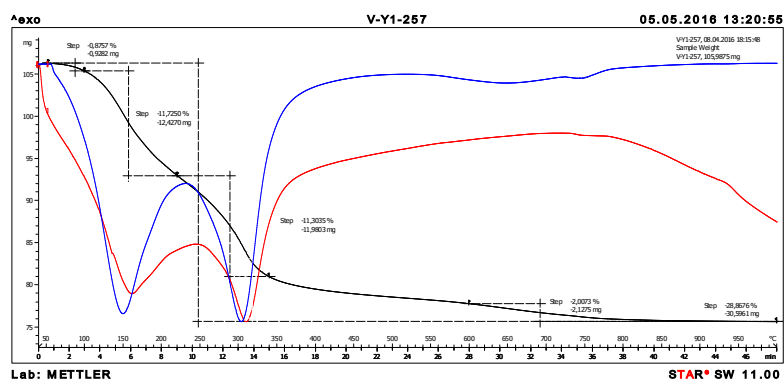


257 DNÍ

V-Y0



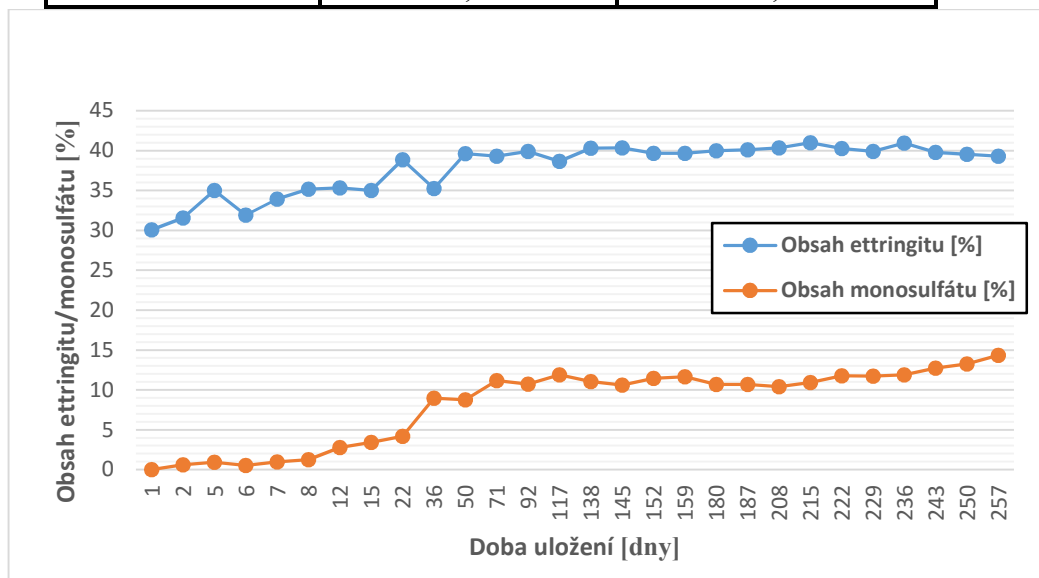
V-Y1



Obrázek 37 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 250 a 257 dní

Tabulka 7 Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slínkách při expozici v prostředí nasycené vodní páry

Doba uložení [dny]	Obsah ettringitu [%]	Obsah monosulfátu [%]
1	30,06	0,00
2	31,57	0,61
5	35,03	0,94
6	31,91	0,52
7	33,94	0,96
8	35,19	1,27
12	35,32	2,77
15	35,00	3,40
22	38,86	4,17
36	35,24	8,94
50	39,63	8,74
71	39,32	11,17
92	39,93	10,74
117	38,67	11,9
138	40,33	11,03
145	40,34	10,61
152	39,67	11,45
159	39,67	11,63
180	39,98	10,70
187	40,12	10,69
208	40,35	10,39
215	40,99	10,91
222	40,28	11,79
229	39,93	11,72
236	40,97	11,88
243	39,81	12,74
250	39,56	13,24
257	39,33	14,34



Obrázek 38 Zástup ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slínkách vystavených nasycenému vodnímu prostředí

Z provedené kvantifikace obsahu ettringitu a monosulfátu je zřejmé, že při dlouhodobé expozici v prostředí nasycené vodní páry již od cca 60 dne nedochází ke zvyšování obsahu ettringitu, ale obsah monosulfátu se stále zvyšuje.

5 Diskuze výsledků

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- výsledky stávající části výzkumu plně navazují a jsou v souladu s předchozí etapou řešení
- při expozici v laboratorním prostředí ettringit přítomný v hydratovaném yeelimitovém slínku postupně ztrácí volně vázanou molekulární vodu a zvolna se transformuje do amorfního metaettringitu. Není však vyloučeno, že v dlouhodobém horizontu expozice hydratovaného yeelimitového slínku v tomto prostředí bude ve vzorku docházet k ustanovení rovnovážné vlhkosti, a zmíněný transformační proces ustane
- při expozici hydratovaného yeelimitového slínku v prostředí nasycené vodní páry dochází zhruba do 60. dne uložení k nárůstu obsahu ettringitu, poté se již jeho množství nezvyšuje. Současně krátce po uložení vzorků v tomto prostředí započíná i tvorba monosulfátu, zpočátku jen velmi pozvolna, kolem 7. dne uložení pak dosti významně. Na konci sledovaného období, tj. po 257 dnech expozice v prostředí nasycené vodní páry, odpovídá obsah monosulfátu již cca 36% obsahu ettringitu. Lze předpokládat, že i v dalším období bude tvorba monosulfátu pokračovat a zároveň může po zreagování převážné části yeelimitu dojít i ke postupné transformaci ettringitu do monosulfátu.

Závěr

V souladu se zadáním byla v bakalářské práci řešena problematika termodynamické stability ettringitu. Práce navázala na předchozí etapy řešení, a její výsledky plně potvrdily dříve vyslovené závěry. Bylo zjištěno, že ettringit, vznikající při hydrataci yeelimitového slínku, není ani při normálních teplotních poměrech, tj. při laboratorní teplotě cca 20°C, fází stabilní.

Jednoznačně bylo prokázáno, že při vlhkosti vnějšího prostředí odpovídající prostředí laboratornímu dochází v ettringitu k pozvolné evaporaci volně vázané molekulární vody, jejímž důsledkem je postupná transformace krystalického ettringitu na amorfni metaettringit. Nelze však vyloučit, že popsany proces proběhne až do úplné přeměny ettringitu na odpovídající amorfni fázi. Je totiž možné vyslovit hypotézu, že časem dojde v hydratovaném yeelimitovém slínku k ustanovení rovnovážné vlhkosti s vnějším prostředím, a transformace na metaettringit ustane.

V prostředí nasycené vodní páry je okamžitým produktem hydratace yeelimitového slínku ettringit, jehož množství vzrůstá až do cca 60. dne uložení. Vzhledem ke stechiometrickým poměrům v yeelimitu však již po 7 dnech expozice začíná tvorba monosulfátu, přičemž lze předpokládat, že do této fáze se bude později částečně transformovat i ettringit.

Vzhledem k doposud poměrně nízké četnosti výsledků a tudíž ne zcela statistickému souboru lze říci, že rychlost transformace ettringitu bude s největší pravděpodobností vyhovovat z matematického hlediska exponenciální funkci, která odpovídá kinetické reakci prvního řádu.

Seznam použité literatury

1. FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Maltoviny II*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců: 2016.
2. SVOBODA, L. *Stavební hmoty*. Praha: 2013 [cit. 1015-12-10]. ISBN 978-80-260-4972-2. Dostupné z: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodas/sh/SH3v1.pdf>
3. FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Maltoviny I*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců: 2014.
4. ŠAUMAN, Z. *Maltoviny I*. VYDÁNÍ, 1. ed. Vysoké učení technické, duben 1993. ISBN 80 - 214 - 0509 - 0.
5. BARTA, R. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Československá akademie věd, 1961.
6. ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN 721210. 1991.
7. GEMRICH, J. J. LAHOVSKÝ a T. TÁBORSKÝ. *Ochrana životního prostředí a využití vápenců*. Praha: Ministerstvo životního prostředí České republiky s Výzkumným ústavem maltovin Praha, 1998. ISBN 80-7212-049-2.
8. VAVŘÍN, F. *Maltoviny*. 3. vydání. Brno: Vysoké učení technické v Brně, listopad 1987. 55 - 601/1 - 87.
9. DUDA, W. H. *Cement data-book*. 3. vydání. Bauverlag: Bauverlag, 1985. ISBN 3-7625-2137-9.
10. HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.
11. LOCHER, F. W. *Cement: Principles of production and use*. Düsseldorf: Bau Technik: 2006. ISBN 37-640-0420-7.
12. WESSELSKY, A. a O. M. JENSEN. *Synthesis of pure Portland cement phases*. Hong Kong: Elsevier roč. 39, 2009.
13. BOHÁČ, M. *Vývoj cementových směsí pro sklovláknový kompozit*. Brno: Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce doc. RNDr. Miroslava Gregerová, CSc. 2011 [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: <http://is.muni.cz>
14. BOGUE, R. H. *The chemistry of portland cement*. 2. vydání. CORPORATION, R. P. ed. New York: 1955. 54-12432. Dostupné také z: <http://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015002063538;view=1up;seq=8>
15. *Anorganická pojiva* [online]. Dostupné také z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html
16. *Optimalizace těžby a zpracování vápence* [online]. 14. 5. 2014 [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: <http://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2015/05/06-optimalizace-tezby-a-zpracovani-vapencu.pdf>
17. *Nejen hornictví* [online]. [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <http://www.hornictvi.info/>
18. *Dust Control Systems* [online]. [cit. 2016-03-16]. Dostupné z: <http://dustcontrol.blogfa.com/post/8>
19. *cement.cz* [online]. 4. 3. 2016. Dostupné také z: <http://www.cement.cz/online/cz/Domestrnka.html>
20. ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 197-1. Praha: Český normalizační institut, 2012.
21. TOPINKOVÁ, M. *Anorganická pojiva..* Ostrava: Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3366-8.

22. COLLEPARDI, M. *Moderní beton*. Betonové stavitelství. VYDÁNÍ, 1. ed. Praha: Informační centrum ČKAIT, 2009. ISBN 978-80-87093-75-7.
23. *Vlastnosti portlandských cementů směsných* [online]. [cit. 2016-02-10]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/vlastnosti_portlandskych_cementu_smesnych.pdf
24. AITCIN, P. C. *Vysokohodnotný beton*. Betonové stavitelství. Praha: ČKAIT, 2005. ISBN 80-86769-39-9.
25. GAZDIČ, D. M. FRIDRICHOVÁ a J. NOVÁK. *Využití vysokopecní strusky a přírodního anhydritu k přípravě struskosíranového pojiva*. VUT FAST Brno.
26. DROCHYTKA, R. a P. MATULOVÁ. *Lehké stavební látky BJ10, Modul M01*. Brno: Fakulta stavební, VUT, 2006.
27. *Portlandské směsné cementy a portlandské cementy s vápencem* [online]. [cit. 2016-03-28]. Dostupné z: http://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2015/05/portlandske_smesne_cementy_a_portlandske_cementy_s_vapencem.pdf
28. HOOTON, R. D. M. NOKKEN a M. D. A. THOMAS. *Portland-Limestone Cement: State of the Art Report and Gap analysis*. 2007. University of Toronto. Dostupné také z: http://www.cement.ca/images/stories/plc_stae-of-the-art_report_and_gap_analysis_fot_csa_a_3000.pdf
29. HAIPENG, J. et al. *Synthesis of Si₃N₄ powder with tunable α/β -Si₃N₄ content from waste silica fume using carbothermal* Beijing: School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, 2013.
30. SFA - SILICA FUME ASSOCIATION. *Silica Fume User's Manual*. US Department of Transportation, Federal Highway Administration, 2005. FHWA-IF-05-016.
31. *Norchem - The largest Producer of Silica Fume Products in North America* [online]. Dostupné také z: <http://www.norchem.com/silica-fume-concrete.html>
32. JUSTNES, H. a P. FIDJEST. *Long term experience with microsilica concrete in a marine environment*.
33. NAVRÁTILOVÁ, E. *Metody stanovení pucolánové aktivity*. Ústav chemie, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně.
34. ČESKOMORAVSKÝ BETON. *Příručka technologa - Beton - Suroviny, výroba, vlastnosti..* Heidelberg Cement Group, 2013.
35. DROCHYTKA, R. a V. ČERNÝ. *Popílky jako kvalitní surovina pro stavební hmoty*. Odpadové fórum, 2011. 15 s.. Dostupné také z: <http://www.odpadoveforum.cz/cz/stranka/archiv/rocnik-2011/10-2011/86/>
36. SVAZ VÝROBCŮ CEMENTŮ ČR. *Popílek a jeho použití do betonu - Vyhovující nové betonářské normě ČSN EN 206-1*. Praha: Výzkumný ústav maltovin. Dostupné také z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek_a_jeho_pouziti_do_betonu.pdf
37. HELA, R. et al. *Příručka Popílek v betonu*. 2. vydání. ČEZ Energetické produkty, 2013. ISBN 978-80-260-4226-6. Skupina ČES s týmem.
38. ROVNANÍKOVÁ, P. a P. ROVNANÍK. *Stavební chemie - Modul 2 - Anorganická chemie a chemie anorganických stavebních materiálů*. Brno: Fakulta stavební, Vysoké učení technické, 2004, 21 s..
39. CHROMÁ, A. *Výzkum využití elektrárenských popílků pro výrobu směsných cementů - Disertační práce*. Brno: Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební, VUT, 2002.
40. *energyweb.cz* [online]. [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=2&slovník_page=fluid_spal.html

41. DVOŘÁK, K. *Využití odpadních surovin pro přípravu hydraulického pojiva - Disertační práce*. Brno: Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební, VUT, 2006.
42. FRIDRICHOVÁ, M. et al. *Možnost výroby směsných cementů na bázi fluidních popílků*. Materiály a technologie.
43. DROCHYTKA, R. *Lehké stavební látky BJ10 - přednášky, příloha Schémata pro studenty*. Brno: Fakulta stavební, VUT v Brně, 2015.
44. TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. London: Academic Press, 1990 [cit. 2016-04-08]. ISBN 0-12-683900-X. Dostupné z: <http://de.slideshare.net/JurgenKola/cement-chemistry-taylor>
45. MATSCHEI, T. B. LOTHENBACH a F. P. GLASSER. *The AFm phase in Portland cement*. Scotland, UK: ScienceDirect, EMPA, Swiss Federal Laboratories for Material Testing and research, Department of Chemistry, University of Aberdeen, 2006 [cit. 2016-04-05]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/223013672_The_AFM_phase_in_Portland_cement
46. BARNETT, S. J. D. E. MACPHEE a N. J. CRAMMOND. *Extent of immiscibility in the ettringite-thaumasite system*. Aberdeen, UK: Elsevier, 2003 [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001161>
47. PTÁČEK, P. *Strontium Aluminate - Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and* Rijeka (Croatia): InTech, 2014 [cit. 2016-04-10]. ISBN 978-953-51-1591-5. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/strontium-aluminate-cement-fundamentals-manufacturing-hydration-setting-behaviour-and-applications>
48. SHARP, J. H. *The Mechanism of Thaumasite Formation*. Sheffield, Great Britain. University of Sheffield, Department of Engineering Materials [cit. 2016-02-19]. Dostupné z: https://www.sheffield.ac.uk/polopoly_fs/1.142962!/file/04.pdf
49. SCHOLTZOVA, E. D. TUNEGA a S. SPEZIALE. *Mechanical properties of ettringite and thaumasite—DFT and experimental study*. Elsevier, 2015. Cement and Concrete Research [cit. 2016-4.-16.]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615001775>
50. EUROMIN. *Thaumasite*. [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/mineraux/THAUMASITE.html>
51. *Petrografie* [online]. Dostupné také z: http://petrol.sci.muni.cz/mikroskopie/atlas_mineralu/ettringit.pdf
52. *mindat.org* [online]. 31. 3. 2016 [cit. 2016-4.-10.]. Dostupné z: <http://www.mindat.org/min-1414.html>
53. *Mineral.cz - databáze minerálů* [online]. Dostupné také z: <http://www.mineral.cz/mineraly-ettringit-mineral-nerost-1320.html>
54. *Chemistry of the Main Group Elements* [online]. [cit. 2016-4.-9.]. Dostupné z: <http://cnx.org/contents/9G6Gee4A@25.5:Lbv3xcBF@11/Hydration-of-Portland-Cement>
55. PORTLAND CEMENT ASSOCIATION. *Ettringite Formation and the Performance of Concrete*. [cit. 2016-04-10]. Dostupné z: http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/is417-ettringite-formation-and-the-performance-of-concrete.pdf?sfvrsn=2
56. LI, X.G. et al. *Utilization of modified CFBC desulfurization ash as an admixture in blended*. Hubei, China: Elsevier, Laboratory of Silicate Materials for

- Architectures, Wuhan University of Technology, 2012 [cit. 2016-03-01]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112005595>
57. TAYLOR, H. F. W. C. FAMY a K. L. SCRIVENER. *Delayed ettringite formation*. Pergamon, Maundry Bank, Lake Road, Coniston, Cumbria, UK; Lafarge, Laboratoire Central de Recherche, France, 2001. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601004665>
 58. SIEDEL, H. S. HEMPEL a R. HEMPEL. *Secondary ettringite formation in heat treated portland cement concrete: Influence of different W/C* Elsevier, Sächsisches Bauinstitut Dresden, Germany, 1993 [cit. 2016-4.-12.]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469390110U>
 59. HARGIS, C. W. T. A. a P. J. M. MONTEIRO. *Calcium sulfoaluminate (Ye'elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite*. Elsevier Ltd. 2014 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001380?np=y>
 60. <http://euromin.w3sites.net/mineraux/YEELIMITE.html>. EUROMIN [online].
 61. CUESTA, A. et al. *Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite*. Elsevier, 2014 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001161#>
 62. BERNARDO, G. A. TELESKA a A. T. VALENTI. *A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages*. Potenza, Italy: Elsevier, Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi della Basilicata Via dell'Ateneo Lucano, Dipartimento di Ingegneria e Fisica dell'Ambiente , 2006 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606000421>
 63. HALL, C. et al. *Thermal decomposition of ettringite*. INIST CNRS, 1996 [cit. 2016-05-03]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/250866921_Thermal_decomposition_of_ettringite_Ca6AlOH62SO4326H2O
 64. SCRIVENER, K. a J. SKALNY. *Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*. Villars, Switzerland: RILEM Publications S.A.R.L. International RILEM TC 186-ISA Workshop, 2002 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=pLYoB7zoxYEC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbg_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
 65. ZHOU, Q. a F. P. GLASSER. *Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C*. Scotland, UK: Elsevier, University of Aberdeen, Chemistry Department, 2001. Cement and Concrete Research [cit. 2016-05-09]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005580>
 66. CEESAY, J. *The influence of exposure conditions on delayed ettringite formation in mortar specimens*. 2004 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://drum.lib.umd.edu/bitstream/handle/1903/1531/umi-umd-1517.pdf;jsessionid=7E856D55562B08E5273C5488DCC9A777?sequence=1>
 67. GHOSH, S. N. *Cement and Concrete Science and technology*. New Delhi, India: ABI Books Pvt. Ltd. Cement Research Institute (NCB), 1991 [cit. 2016-05-07]. ISBN 81-85522-00-6. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=MWNYH0AXV_0C&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbg_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
 68. HRDINA, M. *Ověření možnosti syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu*. Brno: Fakulta stavební, VUT, 2015 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=97136

69. MOKRÁ, J. *Ověření termodynamické stability ettringitu*. Brno: Fakulta stavební, VUT, 2016.
70. LACH, V. a M. DAŇKOVÁ. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vydání. VUT Brno. ISBN 80-214-0309-8.
71. BARNETT, S. J. D. E. MACPHEEA a N. J. CRAMMOND. *Extent of immiscibility in the ettringite-thaumasite system*. Kidlington: Elsevier. Thaumasite in Cementitious Materials, 2003 [cit. 2016-3.-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001161>
72. SÁNCHEZ-HERRERO, M. J. A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a A. PALOMO. *C4A3S hydration in different alkaline media*. Madride, Spain: Elsevier Ltd. Eduardo Torroja Institute, 2013. Cement and Concrete Research [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300015X?np=y>

Seznam tabulek

Tabulka 1 Rozdělení hornin podle obsahu kalcitu a dolomitu [6].....	12
Tabulka 2 Množství minerálů ve slínku [4].....	16
Tabulka 3 Směsné portlandské cementy dle ČSN EN 197-1 [20].....	31
Tabulka 4 Průměrné chemické složení popílku [26]	35
Tabulka 5 Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v laboratorním prostředí	60
Tabulka 6 Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových.....	61
Tabulka 7 Průměrný obsah ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích při expozici v prostředí nasycené vodní páry	67

Seznam obrázků

Obrázek 1: Fázový diagram $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ s vyobrazením slínkových minerálů [9].....	16
Obrázek 2 Vratné a nevratné modifikační fáze belitu s teplotou potřebnou pro přeměnu [12].....	19
Obrázek 3 Růst pevností čistých minerálů portlandského slínku [10]	20
Obrázek 4 Producenti cementu v České republice [15].....	23
Obrázek 5 Schéma suché technologie výroby portlandského slínku [4].....	24
Obrázek 6 víceetážový lom využívaný závodem Cement Hranice (foto R. Manda)	25
Obrázek 7 Čelistový drtič [18]	25
Obrázek 8 Kuželový drtič [18]	25
Obrázek 9 Kladívkový drtič [18]	26
Obrázek 10 Předhomogenizační skládka závodu Cement Hranice (foto exkurze 2016)	26
Obrázek 11 Surovinový mlýn v závodě Cement Hranice (foto exkurze 2016).....	27
Obrázek 12 Obsah složení cementů: portlandského (PC), hlinitanového (HC) a bazické vysokopecní strusky (VS) [10]	29
Obrázek 13 Klasické spalování paliv [40].....	37
Obrázek 14 Fluidní spalování paliv [40]	38
Obrázek 15 Mikroskopicky znázorněný popílek z klasického spalování (vlevo) a popílek ze spalování fluidního (vpravo) [43]	39
Obrázek 16 Charakteristická morfologie krystalů a) AFt fází a b) AFm fází [47].....	40
Obrázek 17 Ettringitové sloupkovité krystalky jsou složeny z osmistěnu hliníku, čtyřstěnu kyslíku a osmisměrného vápníku. Koordinační oblast jednotlivých vápníků obsahuje vodu a sulfátové ionty. [51] [54]	42
Obrázek 18 Závislost rozkladu ettringitu na teplotě a tlaku vodní páry, kde horní část je zónou stability ettringitu a pod ní se nachází zóna rozkladu ettringitu [65].....	45
Obrázek 19 Závislost teploty a množství molů vody znázorňující vratnost rozkladu ettringitu (klesající křivka znázorňuje dehydrataci, kterou střídá křivka rehydratace) [65].....	46
Obrázek 20 Křivka rozkladu ettringitu závislého na teplotě a tlaku vodní páry zobrazuje zónu reformace nalevo, zónu rozkladu napravo a oblast existence ettringitu [65].....	46
Obrázek 21 a) Stabilita ettringitu v zásaditém prostředí, b) trojrozměrné zobrazení systému $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ [47].....	47
Obrázek 22 Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 1 až 8 dní.....	51
Obrázek 23 Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v laboratorním prostředí v době hydratace 215 až 257 dní.....	52
Obrázek 24 Rentgenogramy hydratovaných yeelimitových slínků exponovaných v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 1 a 257 dní	53
Obrázek 25 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 180 dní.	54
Obrázek 26 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 187 a 208 dní.	55
Obrázek 27 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 215 a 222 dní.	56
Obrázek 28 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 229 a 236 dní.	57
Obrázek 29 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 243 a 250 dní.	58

Obrázek 30 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v laboratorním prostředí v době hydratace 257 dní.	59
Obrázek 31 Průměrný obsah ettringitu v hydratovaných yeelimitových slíncích	60
Obrázek 32 Poměr molekulární vody ve strukturních dutinách ettringitu ku vodě hydroxylové	61
Obrázek 33 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 180 a 187 dní	62
Obrázek 34 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 208 a 215 dní	63
Obrázek 35 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 222 a 229 dní.	64
Obrázek 36 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 236 a 243 dní	65
Obrázek 37 Termogramy vzorků hydratovaného yeelimitového slínku exponovaných při expozici v prostředí nasycené vodní páry v době hydratace 250 a 257 dní	66
Obrázek 38 Zástup ettringitu a monosulfátu v hydratovaných yeelimitových slíncích vystavených nasycenému vodnímu prostředí	67